



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**MONOKRYSTALY PEROVSKITŮ PRO DETEKCI
ELEKTROMAGNETICKÉHO ZÁŘENÍ**

PEROVSKITE SINGLE CRYSTALS FOR THE DETECTION OF ELECTROMAGNETIC
RADIATION

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Stevan Gavranović

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jan Pospíšil, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1609/2020

Akademický rok: 2020/21

Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie

Student: **Bc. Stevan Gavranović**

Studijní program: Spotřební chemie

Studijní obor: Spotřební chemie

Vedoucí práce: **Ing. Jan Pospíšil, Ph.D.**

Název diplomové práce

Monokrystaly perovskitů pro detekci elektromagnetického záření

Zadání diplomové práce

1. Seznamte se s přípravou monokrystalů perovskitů a fotodetektorů na jejich bázi. Pojednejte o jejich základních vlastnostech.
2. Připravte monokrystaly vybraných perovskitů, pokuste se z těchto materiálů zkompletovat fotodetektory elektromagnetického záření a proměřte jejich elektrické, popř. dielektrické charakteristiky.
3. Naměřené výsledky interpretujte především z pohledu finální citlivosti připravených perovskitových fotodetektorů.
4. Výsledky zpracujte do diplomové práce.

Termín odevzdání diplomové práce: 28.05.2021

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Bc. Stevan Gavranović
Student

Ing. Jan Pospíšil, Ph.D.
Vedoucí práce

Prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan

V Brně dne 1.2.2021

ABSTRAKT

Diplomová práce je zaměřena na studium detekce elektromagnetického záření pomocí perovskitových monokrystalů. Teoretická část se věnuje základům detekce a možnostem využití hybridních perovskitů pro detekci elektromagnetického záření v ultrafialové a viditelné oblasti spektra. Je zde uvedena i rešerše o detekčních parametrech publikovaných perovskitových fotodetektorů. Experimentální část se zabývá syntézou, studiem struktury a optických vlastností monokrystalů MAPbBr₃ a elektrickou charakterizací fotodetektoru Au/MAPbBr₃/Au. Základní parametry fotodetektorů (proudová citlivost, kvantová účinnost a měrná detektivita) jsou určeny na základě spektrálních a spínacích proudových odezev.

ABSTRACT

This thesis is focused on the study of the detection of electromagnetic radiation using monocrystalline perovskites. Theoretical part deals with basic principles of detections and possible applications of hybrid perovskite crystals in the field of ultraviolet and visible spectrum detection. Parameters of the recently published perovskite photodetectors are also presented. Experimental part describes synthesis, structural and optical properties of MAPbBr₃ single crystals and electrical characterization of the Au/MAPbBr₃/Au photodetector. Photodetector parameters (responsivity, external quantum efficiency and specific detectivity) are calculated based on the spectral and switching (on/off) current responses.

KLÍČOVÁ SLOVA

Perovskity, monokrystaly MAPbBr₃, bezfiltrové fotodetektory, optoelektrické vlastnosti, spínací charakteristiky

KEYWORDS

Perovskites, monocrystalline MAPbBr₃, filter-free photodetectors, optoelectric properties, switching characteristics

GAVRANOVIĆ, Stevan. *Monokrystaly perovskitů pro detekci elektromagnetického záření*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/130834>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Ing. Jan Pospíšil, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Chtěl bych poděkovat mému vedoucímu diplomové práce, panu Ing. Janu Pospíšilovi, Ph.D. za jeho odborné rady a čas, které mi věnoval při tvorbě této diplomové práce.

OBSAH

1	ÚVOD.....	6
2	TEORETICKÁ ČÁST	7
2.1	Základy detekce elektromagnetického záření	7
2.2	Polovodičové fotodetektory.....	9
2.2.1	Fotodioda	10
2.2.2	Fotovodivostní detektory	11
2.2.3	Fototranzistory	12
2.3	Perovskity a jejich krystalická struktura.....	13
2.4	Optické a elektrické vlastnosti hybridních perovskitových materiálů	16
2.5	Fotodetektory na bázi monokrystalů perovsitů	17
2.5.1	Fotodetektory na bázi monokrystalů MAPbCl ₃	19
2.5.2	Fotodetektory na bázi monokrystalů MAPbBr ₃	20
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	23
3.1	Příprava perovskitových fotodetektorů	23
3.1.1	Postup přípravy monokrystalů perovsitů	23
3.1.2	Prekurzory potřebné k pěstování hybridních perovsitů	25
3.1.3	Kontaktování a finalizace vzorků	26
3.2	Metoda rentgenové práškové difrakce.....	26
3.3	Optická charakterizace monokrystalů perovsitů	27
3.4	Elektrická charakterizace fotovodivostního detektoru	28
3.4.1	Voltampérová charakteristika (za tmy a při ozáření).....	28
3.4.2	Parametry připraveného fotodetektoru.....	28
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	30
4.1	Příprava fotodetektoru MAPbBr ₃	30
4.2	Strukturní a optická charakterizace připravených monokrystalů	31
4.3	Elektrická charakterizace připraveného fotodetektoru	33
5	ZÁVĚR.....	38
6	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	39
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	44

1 ÚVOD

Složitý technologický postup přípravy tradičních (křemíkových) polovodičů spjatý s významnou spotřebou tepelné energie a nezanedbatelným vlivem na životní prostředí vedl vědecké skupiny k vyhledávání alternativních materiálů. Už na konci 20. století došlo k objevení prvních organických polovodičových materiálů, které za necelé tři dekády dosáhly optoelektrické vlastnosti podobné křemíku. Navíc, jejich flexibilita a nízké výrobní náklady otevřely nové oblasti aplikovatelnosti fotovoltaických materiálů nejen v tradičních panelových uspořádáních, ale i jako nová generace nositelné elektroniky. Nicméně dlouhodobá stabilita těchto materiálů je zatím neporovnatelná se stabilitou tradičních polovodičů, kvůli čemu je dodnes omezeno jejich široké uplatnění. Mnohé vědecké skupiny vidí řešení tohoto problému v synergii organických (flexibilita) a anorganických vlastností (stabilita), a to v tzv. hybridních organicko-anorganických perovskitových materiálech. Jedná se o krystalické materiály s dobře známou anorganickou strukturou, do které je zapojen homogenní nebo heterogenní organický kationt. Hybridní perovskitové materiály se vyznačují snadnou přípravou, obrovskou chemickou variabilitou, vysokým absorpčním koeficientem, nízkou koncentrací pastí a relativně vysokými účinnostmi v ultrafialové (UV), viditelné (VIS) a blízko infračervené oblasti (NIR) oblasti spektra elektromagnetického záření. Díky výborným optoelektrickým vlastnostem mají tyto materiály velký potenciál pro uplatnění jako solární články, fotodetektory, lasery, světlo emitující diody a jiné optoelektronické systémy, a to i přesto, že tyto vysoce atraktivní hybridní perovskity stále nevykazují požadovanou stabilitu a odolnost vůči okolním podmínkám. Pro porozumění a řešení všech technologických problémů, stojících na prahu komercializace hybridních perovskitů, je nutné do detailu studovat jejich základní monokrystalickou strukturu. Studium vlastností monokrystalů perovskitů a jejich aplikací umožňuje následně předpokládat dlouhodobé chování těchto materiálů za daných podmínek.

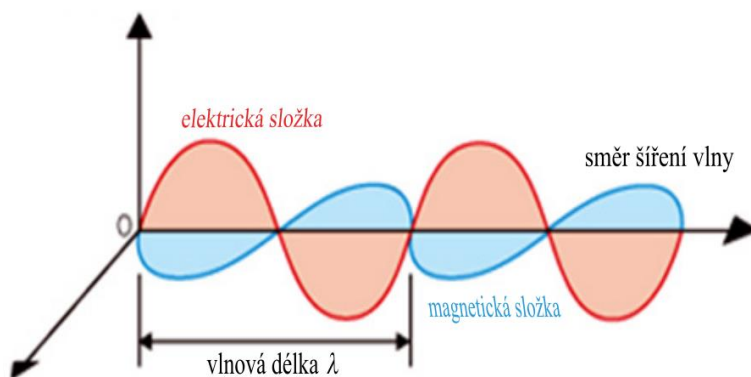
V teoretické části této diplomové práce je podrobně popsán princip fungování běžně používaných fotodetektorů, následně je detailně popsána krystalická struktura perovskitů a možnosti využití monokrystalických hybridních perovskitových materiálů pro detekci elektromagnetického záření. Je zde dále shrnut i současný stav řešení problému detekce pomocí monokrystalů perovskitů.

Experimentální část diplomové práce se věnuje jednak studiu struktury a optických vlastností monokrystalů MAPbBr_3 a jednak elektrické charakterizaci detektorů $\text{Au}/\text{MAPbBr}_3/\text{Au}$. Je zde vysvětlen postup přípravy monokrystalů metodou inverzní teplotní krystalizace (ITC), poté i strukturní a optická charakterizace připravených monokrystalů. Základní parametry detektorů (proudová citlivost, kvantová účinnost a měrná detektivita) jsou určeny na základě analýzy elektrických signálů získaných ze spektrálních a spínacích měření.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Základy detekce elektromagnetického záření

Elektromagnetické záření (EMZ) se v klasické fyzice definuje jako příčné vlnění tvořené dvěma složkami: elektrickou (vektor intenzity elektrického pole \mathbf{E}) a magnetickou (vektor magnetické indukce \mathbf{B}). Obě složky jsou neoddělitelně spjaté a vytváří jediné elektromagnetické vlnění. Navíc, elektrická a magnetická složka jsou kolmé jak na sebe, tak i na směr šíření vlny [1], [2]. Grafická představa elektromagnetické vlny je znázorněna na obrázku (Obr. 1).



Obr. 1 Elektromagnetické vlnění. Převzato a upraveno z [1].

Kvantová mechanika na elektromagnetické záření pohlíží jako na proudění fotonů prázdným prostorem či mediem určité optické hustoty, přičemž fotony chápe jako kvazičástice nulové klidové hmotnosti, které rychlostí světla nesou kvanta elektromagnetického záření [2]. Energie fotonu je definována vztahem:

$$E_{\text{ph}} = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

kde h je Planckova konstanta ($6,62607015 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$), ν (s^{-1}) je frekvence vlnění, c je rychlost světla ve vakuu ($2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), λ (m) je vlnová délka.

Elektromagnetické záření se v praxi klasifikuje podle energie fotonů, resp. podle vlnové délky nebo frekvence vlnění. V tabulce (Tab. 1) jsou naznačeny jednotlivé typy elektromagnetického záření v závislosti na E_{ph} , ν a λ [3]. Souhrn všech typů elektromagnetických vln nazýváme spektrum elektromagnetického záření.

Tab. 1 Charakteristické druhy elektromagnetických vln v závislosti na E_{ph} , ν a λ . Převzato z [4].

Elektromagnetické záření	Energie fotonu	Frekvence vlnění	Vlnová délka
Radiové vlny	40 peV–1,2 μeV	100 kHz–300 MHz	3 km–1 m
Mikrovlny	1,2 μeV –4,0 μeV	300 MHz–1 GHz	1 m–0,3 mm
Infračervené záření	4,0 μeV –1,5 eV	1 GHz–380 THz	0,3 mm–780 nm
Viditelné světlo	1,5 eV–3,2 eV	380 THz–770 THz	780 nm–390 nm
Ultrafialové záření	3,2 eV–125 eV	770 THz–30 PHz	390 nm–10 nm
Rentgenové záření	125 eV–120 keV	30 PHz–300 EHz	10 nm–1 pm
Gama záření	>120 keV	>300 EHz	<1 pm

Jak je patrné z tabulky (Tab. 1), energetická škála EMZ je obrovská a fotony nesoucí jeho energii mohou při interakci s látkou způsobovat výrazné fyzikální změny. Detekovatelné změny pak umožňují získat informaci o typu a intenzitě dopadajícího elektromagnetického záření. Detekce EMZ a zpracování exponovaného materiálu přispěly k vývoji řady různých oblastí: bezdrátové komunikace (senzory pro bezdrátový sběr dat), biologie (zobrazovací techniky pro zkoumání živých organismů), průmyslu (průmyslové snímače a zobrazovače), medicíny (rentgenové zobrazovací metody), fotografie (vývoj fotografického filmu a kamerových senzorů) atd. [5].

Kvantově-mechanický pohled na elektromagnetické záření umožňuje vysvětlení interakce záření s hmotou na atomární a subatomární úrovni: fotoelektrický a Comptonův jev, tvorba páru elektron-pozitron (e^-e^+). Tímto způsobem lze vysvětlit mj. i vnitřní a vnější fotoelektrický jev, na kterých je v největší míře založena detekce elektromagnetického záření. Fotoelektrický jev (fotoefekt) je ve své nejjednodušší podstatě fyzikální jev, při kterém dochází k uvolňování elektronů z obalu atomu v důsledku absorpce elektromagnetického záření [6]. Uvolněné elektrony jsou následně buď emitovány do okolí (vnější fotoelektrický jev) nebo excitovány do vodivostního pásu téhož materiálů (vnitřní fotoelektrický jev).

Detektory EMZ obecně dělíme podle principu fungování [7]:

1. *Fotochemické detektory* – energie dopadajícího EMZ se spotřebuje na iniciaci chemické reakce ve fotografickém materiálu (zpravidla fotografická emulze). Mírou absorbované energie je optická hustota vyvolaného fotografického snímku.
2. *Termální detektory* – absorbované EMZ způsobuje změnu některé vlastnosti fotoaktivního média, která závisí na teplotě. Lze tímto způsobem registrovat např. změnu termoelektrického napětí (termočlánek), změnu elektrického odporu (bolometr), změnu tlaku ohřátého plynu (pneumatické detektory). Termální detektory patří mezi neselektivní detektory (nezávislé na vlnové délce dopadajícího záření). Tyto detektory je vhodné používat pro kalibrační účely. Nejčastěji se však používají pro detekci infračerveného záření.
3. *Fotoelektrické detektory* – záření absorbované detektorem způsobuje elektronové přechody (vnitřní a vnější fotoelektrický efekt), při kterých se generují volné nosiče náboje – elektrony a díry. V elektrickém poli se takto generované náboje pohybují a vytvářejí elektrický proud (fotoproud). Výstupní signál fotoelektrických detektorů závisí jak na vlnové délce záření, tak i na absorpčním koeficientu a velikosti generovaného náboje. Mezi fotoelektrické detektory využívající vnější fotoefekt patří: fotonky, fotonásobiče nebo mikrokanálové detektory. Naopak, vnitřní fotoefekt využívají polovodičové detektory.

2.2 Polovodičové fotodetektory

Polovodičové fotodetektory (SPD) jsou inteligentní optoelektronické systémy, které převádí dopadající záření (optický signál) na proud nebo napětí (elektrický signál). Fotoaktivní medium těchto systémů může být tvořeno buď anorganickým, organickým nebo hybridním (organicko-anorganickým) polovodičem ve formě krystalu, tenkého filmu nebo kvantových teček. SPD se používají převážně pro detekci v UV-A, VIS a NIR oblasti spektra elektromagnetického záření, tj. 320–2 500 nm [8].

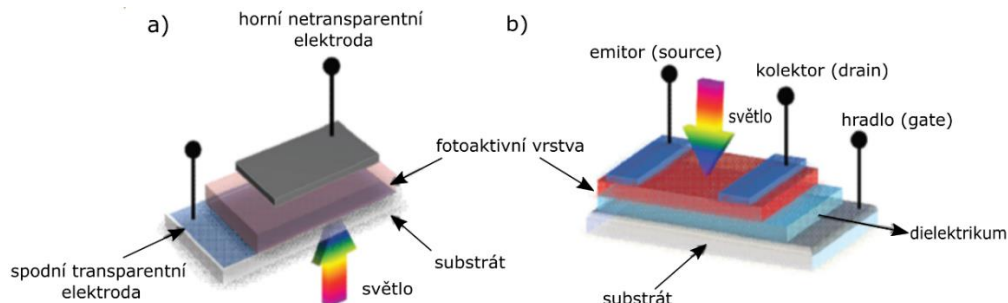
Komerčně nejrozšířenější detektory jsou v současné době založeny na monokrystalické, polykrystalické nebo amorfni formě křemíku (Si). Křemík jako polovodič má jistě celou řadu výhod – je snadno dostupný, netoxický, velice stabilní a robustní materiál, jehož fyzikální a chemické vlastnosti jsou velmi dobře prozkoumané. Nicméně příprava vysoce čistého křemíku a jeho dopování je energeticky velice náročný proces ($700 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ pro Si-polykrystalický a $1000 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ pro Si-monokrystalický) spjatý s nezanedbatelným vlivem na životní prostředí (emise křemenného prachu, silanů, diboranů, fosfinů a těkavých organických látek) [9]. Proto za poslední tři dekády došlo k vyvinutí levných a atraktivních organických polovodičů (OSC) – např. poly(3-hexylthiofen-2,5-diyl), zkráceně P3HT, antracen apod. Kostra OSC je tvořena řetězcem konjugovaných dvojných vazeb (nejjednodušším příkladem je polyacetylen), které obsahují snadno excitovatelné π -elektrony. Tyto materiály se tudíž vyznačují překvapivě dobrými optoelektrickými vlastnostmi, jako jsou např.: vysokým absorpčním koeficientem, relativně dlouhými doby životnosti nosičů náboje, obrovskou chemickou variabilitou. Největší předností OSC leží ve snadnosti jejich přípravy, kterou pomocí vhodných prekurzorů a rozpouštědel lze realizovat tzv. roztokovou metodou. Materiály připravené roztokovou metodou jsou velice flexibilní a snadno deponovatelné pomocí všech dostupných metod – inkjet, materiálův tisk, spin-coating nebo dip-coating metoda. Avšak stabilita a odolnost vůči okolním podmínkám je v porovnání s křemíkem a jinými anorganickými materiály (InGaAs, GaN, GaAs) výrazně nižší. V nynější době proto existuje snaha zapojit organické molekuly do dobře známých anorganických struktur, a tak synergií jejich vlastností umožnit snadnou přípravu vysoce účinných a zároveň velmi stabilních optoelektronických prvků. Jako nejperspektivnější se jeví organicko-anorganické, tzv. hybridní perovskitové materiály. Jedná se o 0D, 1D, 2D nebo 3D krystalické materiály, jejichž struktura je vybudována organickými a anorganickými kationty. Typickým příkladem takového materiálu je např. MAPbBr₃ (methylanmonium tribromid olovnatý). Perovskity lze připravit jednak roztokovou metodou, a jednak metodami za použití vysokých teplot a vakua (např. Bridgmanovou metodou). Vyznačují se vysokým absorpčním koeficientem a vysokou fotovoltaičnou účinností, dlouhými životnostmi nosičů náboje, snadnou chemickou modifikovatelností atd. Obzvlášť výhodnou vlastností perovskitů jsou úzké absorpční píky, které umožňují konstrukci velice selektivních „filter-free“ fotodetektorů v UV, VIS nebo NIR oblasti spektra [8], [10], [11].

Princip činnosti všech polovodičových fotodetektorů je ve své podstatě stejná. Dopadající záření o energii vyšší, než je energie zakázaného pásu polovodiče (0,8 eV pro InGaAs, 1,1 eV pro Si, 2,0 eV pro PH3T a 2,18 eV pro MAPbBr₃), excituje valenční elektrony do vodivostního pásu [12], [13], [14].

Takto excitované elektrony nechávají za sebou kvazičástice kladného náboje ve valenčním pásu, tzv. díry, které spolu s excitovanými elektrony nazýváme volné nosiče náboje. V elektrickém poli se tyto nosiče náboje volně pohybují směrem k elektrodám. Polovodičové fotodetektory dělíme podle způsobu separace náboje z aktivního média do elektrod na: fotovodivostní detektory, fotodiody a fototranzistory [8], [15].

Další velice důležitou charakteristikou optoelektronického systému je jeho struktura, která z pohledu kontaktování elektrod může být buď vertikální, nebo laterální. Fotodetektor vertikální („sendvičové“) struktury je tvořen jednou nebo více aktivními vrstvami naskládanými mezi dvěma elektrodami. U anorganických polovodičových fotodetektorů (IPD) je separace nosičů náboje realizována použitím buď PN (rozhraní mezi polovodičem typu P a N) nebo PIN (přechod obsahující intrinzickou oblast mezi polovodičem typu P a N) přechodů. Organické polovodičové fotodetektory (OPD) obsahují aktivní medium mezi dvěma elektrodami, přičemž jedna z nich musí být transparentní nebo částečně transparentní (např. elektroda ITO nebo FTO). Druhou elektrodou OPD je kov, většinou stříbro nebo zlato. Kromě aktivní vrstvy mohou organické fotodetektory obsahovat i vrstvy pro transport děr (např. PEDOT:PSS), resp. elektronů (např. PC₆₁BM). Pro perovskitové fotodetektory platí stejné uspořádání jako pro organické. Fotodiody jsou typickým příkladem tohoto typu fotodetektoru [8].

Opakem vertikální je laterální struktura tvořená fotoaktivním médiem, na který je kontaktován dvuelektrodový (Schottkyho přechody v systému kov-polovodič-kov) nebo tříelektrodový systém („gate-drain-source“ systém u fototranzistorů). Na obrázku (Obr. 2) je schematicky znázorněna vertikální struktura fotodiody a laterální struktura fototranzistoru [8].

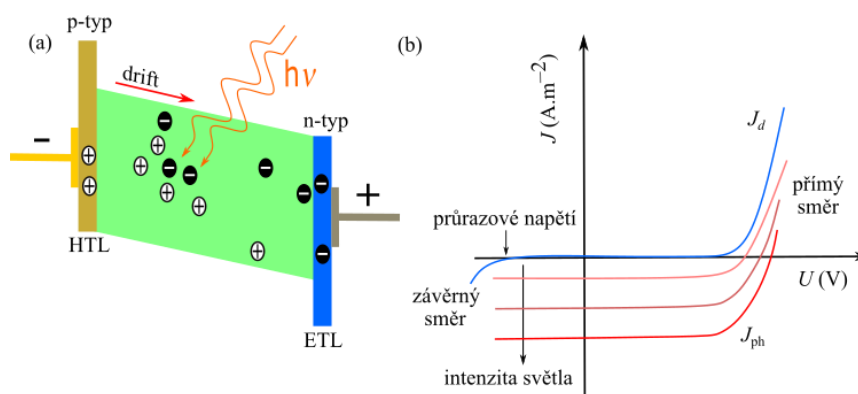


Obr. 2 a) Struktura vertikálního fotodetektoru (fotodiody), b) Struktura laterálního fotodetektoru systému (fototranzistor). Převzato a upraveno z [8].

2.2.1 Fotodiody

Fotodiody jsou vertikální optoelektronické systémy pracující na základě vnitřního fotoelektrického efektu. Konstrukce fotodiody tradičních polovodičů je založena na PN, popř. PIN přechodu. U organických a hybridních polovodičových součástek je PN přechod nahrazen fotoaktivní vrstvou obklopenou transportními vrstvami (ETL a HTL). Dopadem záření dochází ke generaci páru elektron-díra, který následně disociuje na volné nosiče náboje – elektrony a díry. Elektrony se ve vnitřním elektrickém poli fotodiody pohybují vodivostním pásem, resp. LUMO hladinou (organické materiály), a to ve směru klesajícího elektrického potenciálu.

Naopak díry putují valenčním pásem (HOMO hladinou u organických materiálů) ve směru nárůstu elektrického potenciálu. Jeden foton v této struktuře může generovat (v nejlepším případě) jeden pár elektron-díra, z čehož plyne, že kvantová účinnost fotodiod nepřesahuje 100 % ($EQE < 100\%$). Pro minimalizaci temnostního proudu pracují fotodiody v tzv. závěrném režimu. Hlavní předností těchto optoelektronických systémů je rychlá časová odezva, která závisí na tranzitní době elektronů a pohybuje se v rozmezí 10^{-6} až 10^{-9} s. Fotodiody se používají k měření osvětlení (luxmetry a expozimetry) a pro detekci záření o relativně vysoké intenzitě. Na levé části obrázku (Obr. 3a) je schematicky znázorněn transport nosičů náboje uvnitř fotodiody, v pravé části obrázku (Obr. 3b) je znázorněna voltampérová charakteristika fotodiody [8], [10], [16], [17].

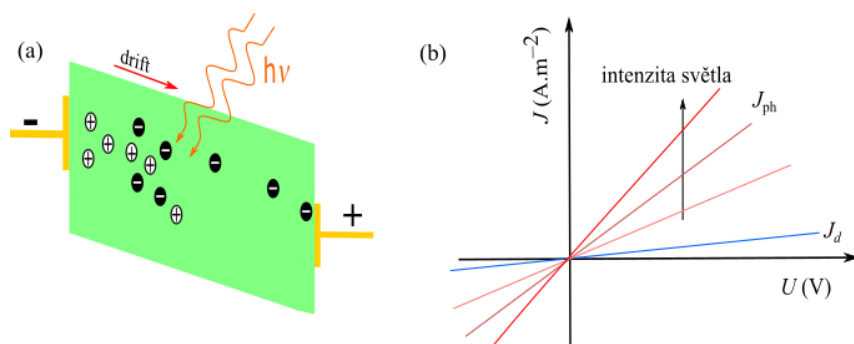


Obr. 3 a) Schéma transportu nosičů náboje uvnitř fotodiody, b) voltampérová charakteristika fotodiody. Převzato a upraveno z [10].

2.2.2 Fotovodivostní detektory

Fotovodivostní detektor je optoelektronická součástka sestávající ze dvou laterálně symetrických ohmických kontaktů přivedených k polovodičové látce (anorganické, organické nebo hybridní). Dopadem fotonů se ve struktuře polovodiče generují volné nosiče náboje (elektrony a díry), což ve výsledku vede k nárůstu elektrické vodivosti. Generované nosiče náboje vykazují v elektrickém poli detektoru různé driftové pohyblivosti, přičemž $v_e > v_h$. Elektrony tudíž opouštějí fotoaktivní medium mnohem rychleji než díry, což způsobuje porušení neutrality celkového náboje polovodiče. Aby neutralita byla znovu obnovena, musí se z katody uvolnit jistý počet elektronů odpovídající přebytkovému množství děr. Cyklus uvolňování a opouštění elektronů trvá po dobu životnosti e^- , jehož uplynutím dochází k rekombinaci náboje. Jednoduše řečeno, u tohoto typu detektoru lze pozorovat tzv. fotovodivostní zisk, tj. jev, při kterém jeden foton iniciuje generaci víc než jednoho elektronu. Proto celková kvantová účinnost fotovodivostních detektorů může nabývat hodnoty větší než 100 %. Nicméně poměrně dlouhé doby životností se projevují relativně pomalou časovou odezvou detektoru. Navíc, při velice malých vzdálenostech elektrod se do značné míry projevuje temnostní proud, tedy dochází ke snížení měrné detektivit detektoru. Tyto detektory se používají především pro detekci záření o velmi nízké intenzitě.

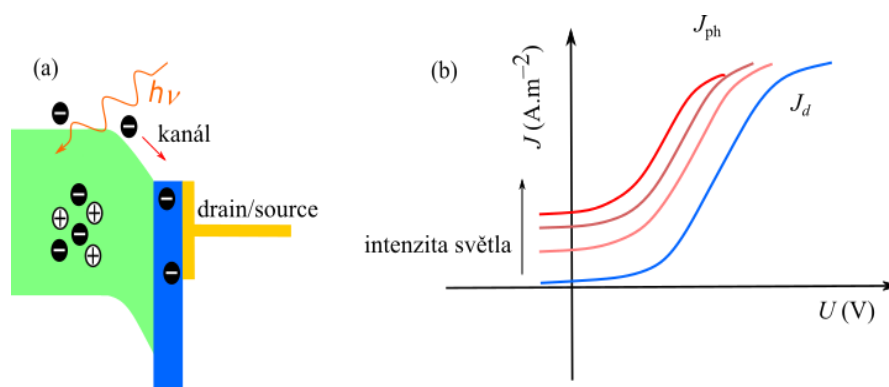
Na levé části obrázku (Obr. 4a) je schematicky znázorněn transport nosičů náboje uvnitř fotovodivostního detektoru, v pravé části obrázku (Obr. 4b) je pak znázorněna voltampérová charakteristika tohoto fotovodivostního detektoru [8], [10], [16], [17].



Obr. 4 a) Schéma transportu nosičů náboje po osvětlení fotovodivostního detektoru; b) voltampérová charakteristika fotovodivostního detektoru. Převzato a upraveno z [10].

2.2.3 Fototranzistory

Fototranzistory mají stejnou strukturu jako tranzistory řízené elektrickým polem (FET), společná pro ně je tříelektrodová konfigurace: řídicí (gate), odtoková (drain) a zdrojová (source) elektroda. Vodivost kanálu běžného tranzistoru je řízena pouze napětím na řídicí elektrodě. U fototranzistorů je vodivost kanálu řízena jednak napětím, a jednak intenzitou světla dopadajícího záření. Jednoduše řečeno, dopadající světlo otevře kanál, tj. sníží bariéru pro daný typ nosiče náboje (např. elektrony), který poté migruje z fotoaktivního média k výstupní (odtokové) elektrodě. Tento typ fotodetektoru vykazuje značné zesílení, které se často projevuje kvantovými účinnostmi většími než 100 % ($\text{EQE} > 100\%$). Tyto detektory mají ovšem v důsledku dlouhých životností nosičů náboje často velice pomalé odezvy. Lze jich tudíž použít pro detekci EMZ o relativně nízké intenzitě v aplikacích, ve kterých není žádoucí rychlá časová odezva. Na levé části obrázku (Obr. 5a) je schematicky znázorněn transport nosičů náboje uvnitř fototranzistoru, v pravé části obrázku (Obr. 5b) je znázorněna voltampérová charakteristika fototranzistoru [8], [10], [16], [17].

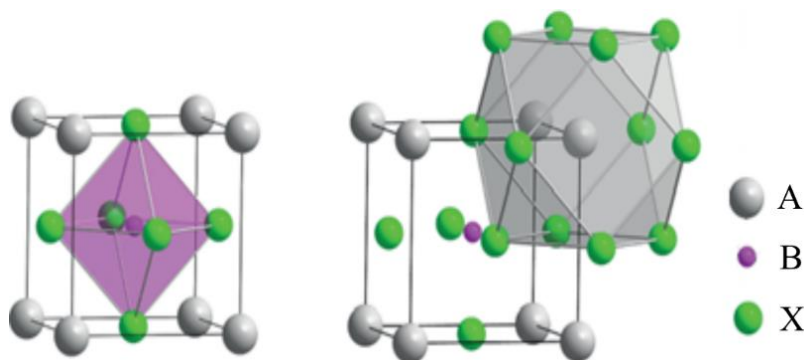


Obr. 5 a) Schéma transportu nosičů náboje po osvětlení fototranzistoru; b) voltampérová charakteristika fototranzistoru. Převzato a upraveno z [10].

2.3 Perovskity a jejich krystalická struktura

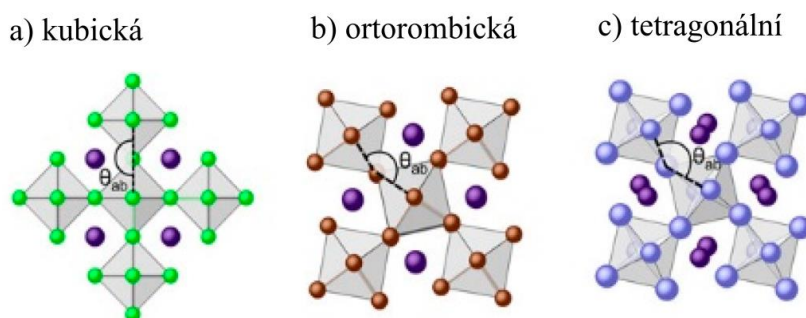
„Perovskit“ byl původně název minerálu oxidu titaničitého CaTiO_3 , který v roce 1839 objevil německý geolog Gustav Rose. Rose nový minerál našel v horách Uralu a pojmenoval ho podle Lva Alexejeviče Perovského, ruského diplomata, ministra, mineraloga a archeologa. V nynější době pod pojmem perovskit rozumíme velkou skupinu sloučenin se stechiometrickým vzorcem ABX_3 , kde A a B značí kationty různých mocností (u kationtu A +1 až +3, u kationtu B +3 až +5) a různých velikostí (kationt A zpravidla mnohem větší než kationt B), X značí aniont (halogen nebo chalcogen) [18].

Ideální krystalická struktura perovsitů je tvořena jednoduchou krychlovou mřížkou kationtů B, do které je zasunuta stejná mřížka kationtů A, a to tak, že vrcholy elementárních buněk jedné mřížky leží vždy ve středech elementárních buněk druhé mřížky. V polovině všech hran mřížky tvořené kationtem B jsou umístěny anionty X. Z obrázku (Obr. 6) lze vyčíst, že každý kationt B sousedí v této mřížce se šesti stejně vzdálenými anionty X (oktaedrická koordinace). Kationt A má takových sousedů dvanáct (kuboktahedronová koordinace) [19].



Obr. 6 Elementární buňka perovskitu – vlevo je znázorněna oktaedrická koordinace kationtu B, a vpravo kuboktahedronová koordinace kationtu A. Převzato a upraveno z [20].

Perovskity se mohou vyskytovat ve třech krystalických systémech (pět prostorových skupin): v kubickém ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$), ortorombickém (Pnma nebo $\text{Amm}2$) nebo tetragonálním (I4/mcm nebo P4nm) [21].



Obr. 7 Perovskitová struktura v a) kubickém, b) ortorombickém a c) tetragonálním systému. Převzato a upraveno z [22].

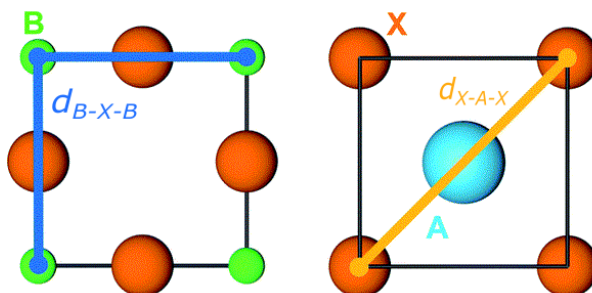
Na raném studiu perovskitové struktury se podílel švýcarsko-norský mineralog Victor Goldschmit, který v rámci svého studia matematicky vyjádřil stabilitu perovskitové struktury v závislosti na velikosti iontů A, B a X. Parametr stability elementární buňky perovsitů je dnes známý jako Goldschmitův toleranční faktor a používá se k předpovědi tvaru perovskitové struktury [23]. Za předpokladu těsného upořádání iontů (angl. „close-packed“) platí pro vzdálenost mezi X-A-X následující vztah:

$$d_{X-A-X} = 2r_A + 2r_X = \sqrt{2}d_{B-X-B} = \sqrt{2}d_{B-X-B} = \sqrt{2}(2r_X + 2r_B). \quad (2)$$

Z poměru vzdáleností X-A-X a B-X-B lze získat toleranční faktor:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_X + r_B)}, \quad (3)$$

kde r_A , r_B , a r_X (m) jsou poloměry iontů tvořící perovskitovou strukturu. Geometrická představa tolerančního faktoru je patrná z obrázku (Obr. 8).



Obr. 8 Geometrická podstata tolerančního faktoru. Převzato a upraveno z [24].

Perovskit je tvořen ideální krychlovou elementární buňkou, když toleranční faktor nabývá hodnoty v rozmezí 0,9 až 1. V případě že t je větší než 1, dojde k přechodu ideální 3D perovskitové struktury do tzv. 2D Ruddlesen-Popper fáze (2D perovskitová struktura obecného vzorce $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$). Elementární buňka perovskitu, jejíž toleranční faktor je v rozmezí 0,7 až 0,9, může zaujímat ortorombickou nebo tetragonální strukturu [23].

V nedávné studii bylo zjištěno, že s pomocí Goldschmitového tolerančního faktoru lze odhadnout rozdíl mezi perovskitovou a neperovskitovou strukturou pouze u 74 % z 546 materiálů se stechiometrickým vzorcem ABX_3 . Navíc, přesnost takto odhadnuté perovskitové struktury výrazně závisí na typu aniontu: 83 % pro F^- , 51 % pro Cl^- , 56 % pro Br^- , 33 % pro I^- a 83 % pro O^{2-} . Bylo proto potřeba definovat uniformní matematický aparát se schopností velice přesného odhadu mezi perovskitovou a neperovskitovou strukturou. Příkladem takového matematického aparátu je „nový“ toleranční faktor objeven v článku [25].

Tento toleranční faktor je definován takto:

$$\tau = \frac{r_X}{r_B} - n_A \left(n_A - \frac{\frac{r_A}{r_B}}{\ln\left(\frac{r_A}{r_B}\right)} \right), \quad (4)$$

kde $\tau (-)$ je „nový“ toleranční faktor, $n_A (-)$ je oxidační číslo kationtu A, r_A , r_B , a r_X (m) jsou iontové poloměry. Perovskitová struktura je definována pro všechny τ menší než 4,18. Pomocí „nového“ tolerančního faktoru lze odhadnout rozdíl mezi perovskitovou a neperovskitovou strukturou u 92 % molekul se stechiometrickým vzorcem ABX_3 . Přesnost je téměř konstantní pro všechny vyskytující se anionty: 92 % pro F^- , 90 % pro Cl^- , 93 % pro Br^- , 91 % pro I^- a 92 % pro O^{2-} [25].

Další parametr vyjadřující stabilitu perovskitové elementární buňky je tzv. oktahedrálční faktor. Tento faktor je popsán rovnicí:

$$\mu = \frac{r_B}{r_X}, \quad (5)$$

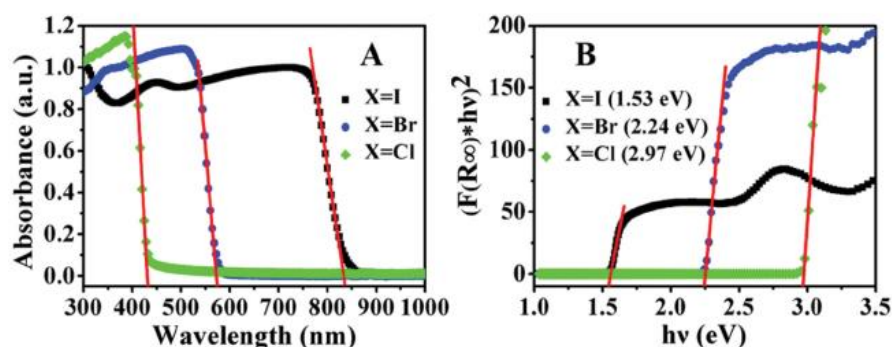
kde $\mu (-)$ je oktahedrálční faktor, r_B , a r_X (m) jsou iontové poloměry B a X. Tento faktor vyjadřuje způsob koordinace olovnatého kationtu. Pro $0,414 < \mu < 0,732$ bude kationt Pb^{2+} umístěn do středu oktaedricky uspořádané šestice aniontu X^- (Cl, Br, I) [19].

Perovskity se díky obrovské chemické a strukturní variabilitě zkoumají ve více různých vědeckých disciplínách, ve kterých mají často nesrovnatelné fyzikální vlastnosti. Např. v oblasti feroelektrických materiálů je největší zájem o oxidy $BaTiO_3$ či $Pb(Zr,Ti)O_3$. V oblasti supravodivých materiálů se zkoumají perovskity v podobě měďnatých oxidů, např. $YBa_2Cu_3O_7$. Geologický výzkum perovskitů je soustředěn na nejrozšířenější minerál na Zemi $(Mg,Fe)SiO_3$ – bridgmanit. Tento minerál se ve stabilní formě vyskytuje uvnitř spodních vrstev zemského pláště a tvoří téměř 38 % hmotnosti naší planety [21].

V optoelektronických aplikacích se zpravidla setkáváme s perovskitovými materiály (ABX_3), které na místě kationtu A obsahují organický jednovazný kationt: methylammonium ($CH_3NH_3^+$ nebo MA^+) nebo formamidinium ($HC(NH_2)^{2+}$ nebo FA^+). Podobné vlastnosti je možné dosáhnout i s použitím anorganického kationtu, např. Cs^+ . Jako kationt B je použit dvojjazný kovový kation, obvykle Pb^{2+} nebo Sn^{2+} . Na místě aniontu X je nejčastěji používán aniont halogenidový (Cl^- , Br^- nebo I^-) [26].

2.4 Optické a elektrické vlastnosti hybridních perovskitových materiálů

Optické a elektrické vlastnosti hybridních perovskitů (HP) závisí jednak na chemickém složení, jednak na dimenzi anorganické kostry tvořené oktaedry BX_6 . Šířka zakázaného pásu HP (ABX_3 , kde $A = MA$ nebo FA , $B = Sn$ nebo Pb a $X = Cl, Br, I$) roste s rostoucím poloměrem kationtu A , substitucí Sn za Pb a s klesajícím atomovým číslem halogenidového aniontu [27]. Je nutno si uvědomit, že s rostoucí šířkou zakázaného pásu klesá absorpční maximum λ_{max} , což je patrné z obrázku (Obr. 9). Na absorpčních spektrech monokrystalů perovskitů typu $MAPbX_3$ je zde znázorněn bathochromní posun způsobený substitucí aniontu X v řadě $I-Br-Cl$ [28].



Obr. 9 Vlevo – absorbance perovskitu typu $MAPbX_3$; vpravo – šířky zakázaných pásů jednotlivých typů perovskitů $MAPbX_3$. Převzato z [28].

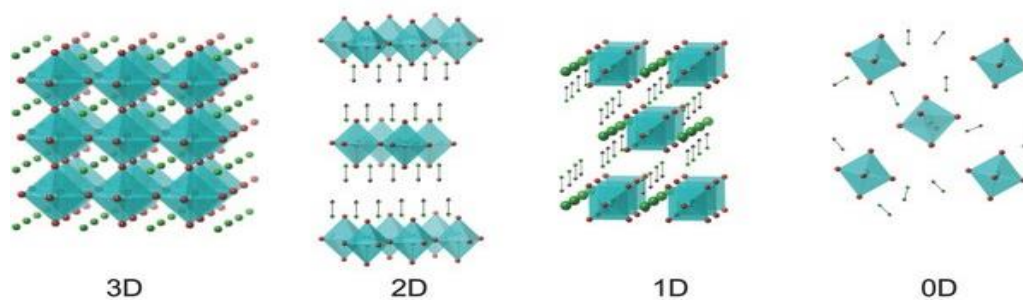
V tabulce (Tab. 2) jsou kromě jednotlivých absorpčních maxim a šířek zakázaných pásů uvedeny i poloměry aniontů a fotoluminiscenční píky (PL) naměřené v článku [28]. Iontový poloměr MA je 2,17 Å, a Pb^{2+} 1,19 Å [25], [29].

Tab. 2 Absorpční maxima, šířky zakázaných pásů a fotoluminiscenční píky perovskitů typu $MAPbX_3$ [28].

X	r_X (Å)	λ_{max} (nm)	E_g (eV)	PL pík (nm)
Cl	1,81	431	2,97	402
Br	1,96	574	2,24	537
I	2,20	836	1,53	784

Jak vidno z tabulky (Tab. 2) a obrázku (Obr. 9), jednoduchý perovskit typu $MAPbX_3$ může v závislosti na chemickém složení absorbovat EMZ v UV (Cl), části VIS (Br), resp. v celé viditelné oblasti spektra (I). Pro správnou detekci záření je proto potřeba volit takové složení perovskitu, aby v daném energetickém rozmezí EMZ měl absorpční maximum. Perovskity lze dělit v závislosti na prostorovém uspořádání anorganické kostry oktaedrů BX_6 na:

- 0D – izolované oktaedry obklopené kationty A ; stechiometrický vzorec: A_4BX_6
- 1D – oktaedry uspořádané do tyčinkového tvaru, obklopeného kationty A , stechiometrický vzorec: A_6BX_5
- 2D – perovskit vyvábí deskovité vrstvy oktaedrů, které oddělují vrstvy tvořené kationty A ; stechiometrický vzorec: A_2BX_4
- 3D – trojrozměrná oktaedrická síť, prostor mezi čtyřmi oktaedry je zaplněn kationtem A ; stechiometrický vzorec: (ABX_3) [27].



Obr. 10 Perovskitová struktura v 3D, 2D, 1D a 0D. Převzato z [27].

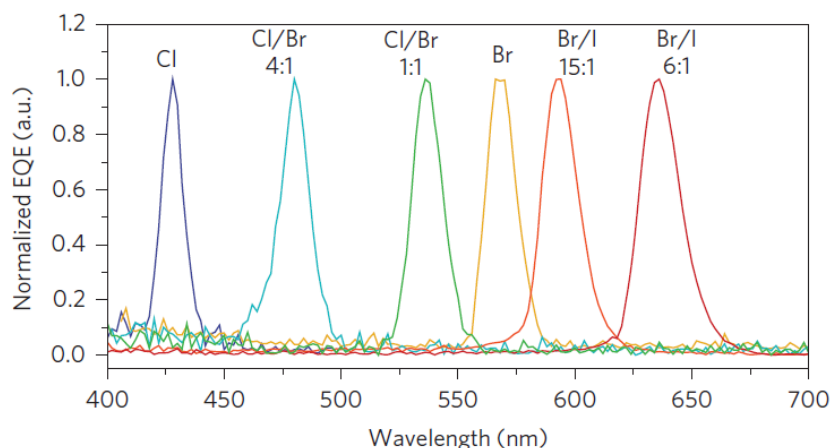
Všechny uvedené typy perovskitů se vyznačují velmi vysokým absorpčním koeficientem, snadnou chemickou úpravou fotofyzikálních vlastností a přímým přechodem přes zakázaný pás. Nicméně transport nosičů náboje je v 3D struktuře výrazně lepší než ve strukturách nižších rozměrů. Měření voltampérových charakteristik ukázalo, že 2D perovskity zachovávají pouze 43 % elektrické vodivosti 3D perovskitů, u 1D a 0D je procento zachování elektrické vodivosti 3D perovskitů téměř 0 %. Je proto pro detekci EMZ rozumné používat 3D hybridní perovskity, zejména v monokrystalické fázi [27].

Monokrystaly perovskitů se navíc vyznačují nízkou energií excitonu, ambipolárním transportem nábojů, dlouhými délkami difúze nosičů náboje a velmi nízkou defektivitou krystalické mřížky [30]. Perovskity nižších rozměru 2D, 1D a 0D se naopak vyznačují vynikajícími fotoemisními vlastnostmi, zejména vysokými kvantovými účinnostmi fotoluminiscence a úzkými fotoluminiscenčními píky [31]. Fotoemisní vlastnosti 2D, 1D a 0D nemají význam pro detekci EMZ, proto nejsou v dalších kapitolách diskutovány.

2.5 Fotodetektory na bázi monokrystalů perovskitů

Fotodetektory na bázi 3D monokrystalů perovskitů mají obecně velmi vysokou proudovou citlivost (R) a měrnou detektivitu (D^*), a v závislosti na způsobu kontaktování se mohou lišit jejich časové konstanty a kvantové účinnosti [32].

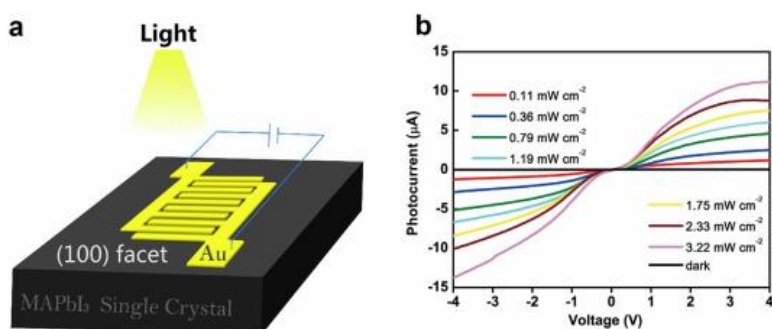
Optoelektronické systémy založené na perovskitových monokrystalech se vyznačují i velmi úzkými píky EQE . Poloha těchto píků je závislá na chemickém složení monokrystalu. Na obrázku (Obr. 11) jsou zobrazeny normalizované píky EQE odpovídající fotodetektorům na bázi 3D monokrystalů $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$, resp. $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$. Všechny získané píky zjištěné v článku [33] mají pološířku menší než 20 nm, což je obrovská výhoda pro selektivní detekci elektromagnetického záření v okolí maxima píku. Úzký pík je materiálovou vlastností daného typu perovskitu a lze ji využít pro tzv. bezfiltrovou (angl. filter-free) detekci v UV a VIS oblasti daného spektra. Tento způsob detekce zabraňuje vzniku chyb (nepřesností) způsobených nedokonalostí optických filtrů, či jejím mechanickým poškozením [33].



Obr. 11 Normalizované píky EQE v závislosti na vlnové délce detekovatelného záření, pro jednotlivé složení perovskitů, $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ resp. $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$. Převzato z [33].

Lian a kol. v roce 2015 poprvé ukázali výhody použití monokrystalů perovskitů pro detekci elektromagnetického záření. V článku [34] popsali jednak přípravu monokrystalů MAPbI_3 metodou BSSG (angl. bottom-seeded solution growth), a jednak elektrickou charakterizaci fotovodivostního detektoru (viz kap. 2.2.2) jehož fotoaktivní medium bylo tvořeno krystalem centimetrové velikosti. Aktivní plochu krystalu (100) kontaktovali zlatými interdigitálními elektrodami (vzdálenost mezi elektrodami: 20 μm) pomocí metody vakuového napařování. Takto kontaktované krystaly vykazovaly detekci i při velmi nízké intenzitě EMZ ($2,12 \text{ nW}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\lambda = 532 \text{ nm}$), pro kterou byla naměřena proudová citlivost $R = 953 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ a kvantová účinnost $\text{EQE} = 2,22\cdot 10^5 \%$. Měření prováděli při napětí $U = 1 \text{ V}$. Následně určili i časové odezvy detektoru – doba, za kterou signál naroste z 10 % na 90 % ($\tau_r = 74 \mu\text{s}$), resp. klesne z 90 % na 10 % ($\tau_f = 58 \mu\text{s}$).

Tento článek se stal pionýrem v oblasti detekce pomocí perovskitových monokrystalů a do dnes motivoval řadu vědeckých pracovišť, aby v této myšlence pokračovaly dál. V následujících dvou kapitolách jsou shrnuty parametry publikovaných detektorů na bázi materiálů MAPbCl_3 a MAPbBr_3 .



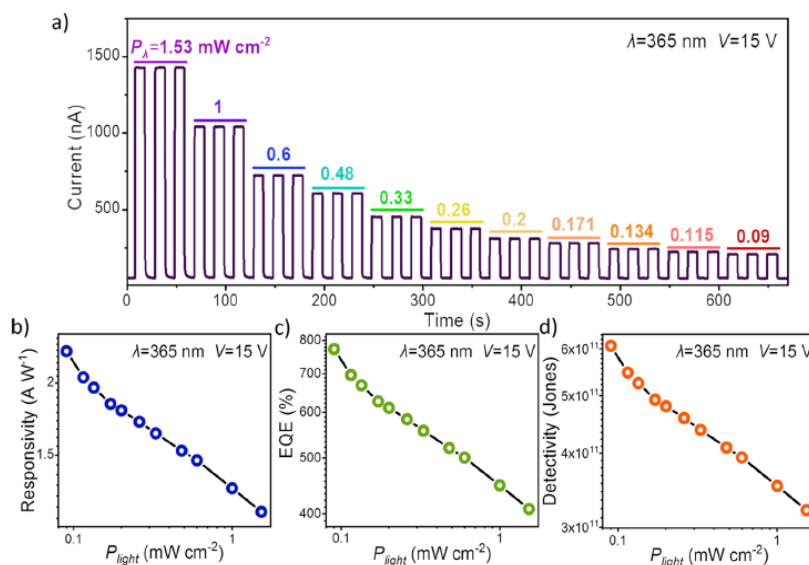
Obr. 12 a) Schéma fotovodivostního detektoru Au- MAPbI_3 -Au, b) voltampérové charekteristiky tohoto detektoru naměřené při různých intenzitách světla ($\lambda = 532 \text{ nm}$). Převzato z [34].

2.5.1 Fotodetektory na bázi monokrystalů MAPbCl₃

Fotodetektory na bázi monokrystalů MAPbCl₃ ($E_g = 2,97$ eV, [28]) patří mezi perovskitové detektory se spektrální odezvou v oblasti vlnových délek 350–450 nm. Díky selektivní detekci v UV-A oblasti spektra si tyto detektory rovněž vysloužily velkou pozornost různých vědeckých skupin.

Nejlepší parametry publikovali Cheng a kol., kteří na planárním fotovodivostním detektoru Au/MAPbCl₃/Au změřili spektrální odezvy za tmy a při ozáření zdrojem o $\lambda = 365$ nm, resp., $\lambda = 415$ nm [35]. Nejvyšší proudovou citlivost $R = 3,73$ A·W⁻¹ změřili při intenzitě optického signálu $E = 1$ mW·cm⁻² a vlnové délce $\lambda = 415$ nm. Této citlivosti odpovídá kvantová účinnost $EQE = 1115$ % a měrná detektivita $D^* = 9,97 \cdot 10^{11}$ Jones. Připravený detektor vykazoval pokles R , EQE a D^* se zvyšující se intenzitou ozáření (E), resp. se snižujícím se napětím (U), což je patrné na obrázku (Obr. 13). Cheng a kol. navíc detekovali odezvu i při relativně nízké intenzitě ozáření ($E = 0,09$ mW·cm⁻², $\lambda = 365$ nm), pro kterou stanovili následující parametry: $R = 2,27$ A·W⁻¹, $EQE = 772$ %, $D^* = 6,07 \cdot 10^{11}$ Jones (při předpětí 15 V). Na obrázku (Obr. 13) je též zobrazena závislost velikosti proudu na pulzních optických signálech o různých intenzitách ozáření (od 1,53 mW·cm⁻² po 0,09 mW·cm⁻²) při napětí 15 V a vlnové délce zdroje záření $\lambda = 365$ nm. Toto měření nazýváme spínací charakteristikou detektoru.

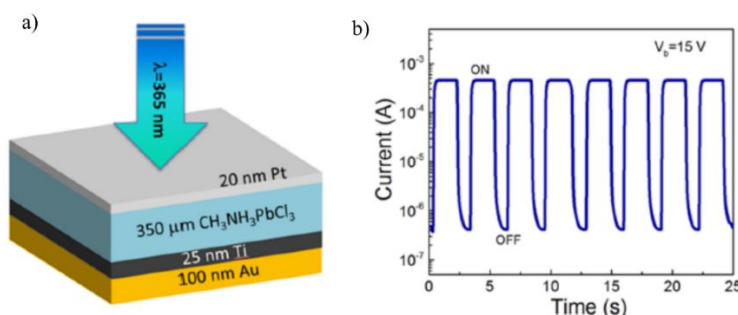
Časové konstanty detektoru stanovili vyhodnocením spínacích charakteristik, a to na $\tau_r = 130$ μs a $\tau_f = 368$ μs. Je důležité poznamenat, že při velmi vysoké intenzitě dochází u tohoto typu detektoru k poklesu detekčních vlastností. Za tento pokles je odpovědná zvýšená rekombinace nosičů náboje ve fotoaktivním monokrystalu.



Obr. 13 a) Závislosti proudových odezev na pulzních optických signálech různé intenzity (spínací charakteristika); b), c) d) závislosti R , EQE a D na intenzitě ozáření. Převzato z [35].

Kromě planární struktury lze detektory MAPbCl₃ připravit i ve vertikální konfiguraci. Příkladem je fotodiodový typ detektoru připravený skupinou Maculan a kol. [36]. Takový detektor vykazuje značně nižší odezvy než detektor planární: $R = 0,047$ A·W⁻¹ a $D^* = 1,2 \cdot 10^{10}$ Jones, a to pro intenzitu ozáření $E = 1000$ mW·cm⁻² ($\lambda = 365$ nm), při napětí 15 V.

Oproti fotovodivostnímu detektoru [35] vykazoval tento detektor stabilitu i při vysoké intenzitě optického signálu $E = 1\,000\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Na obrázku (Obr. 14) je schematicky znázorněna struktura detektoru a jeho odezvy na pulzní optické signály při 15 V.



Obr. 14 a) Schéma vertikálního detektoru Pt/MAPbCl₃/Ti/Au; b) spínací charakteristiky tohoto detektoru měřené při $\lambda = 365\text{ nm}$ a 15 V. Převzato z [36].

V tabulce (Tab. 3) jsou přehledně znázorněny základní parametry detektorů publikované v relevantních časopisech. Jsou zde uvedeny i podmínky měření, přiložené napětí, intenzita ozáření a vlnová délka zdroje optického signálu.

Tab. 3 Parametry různých typu fotodetektorů na bázi monokrystalů MAPbCl₃; FVD (fotovodivostní detektor) a FD (fotodiodový typ detektoru).

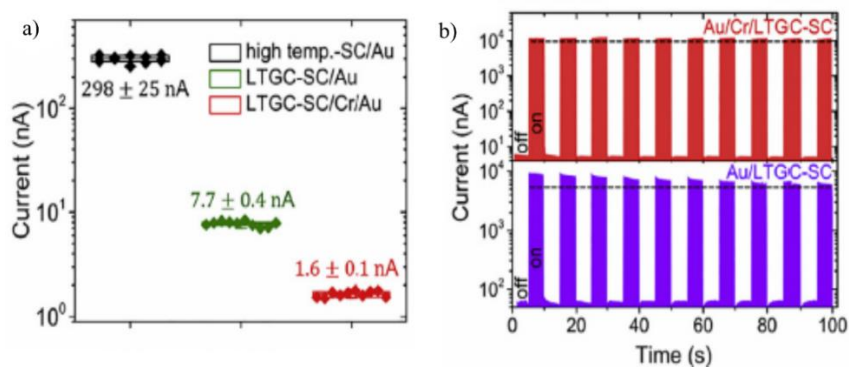
	U (V)	E ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)	EQE (%)	R ($\text{A}\cdot\text{W}^{-1}$)	D^* (Jones)	τ_r/τ_f	Odkaz
FVD	30	1 (415 nm)	1 115	3,73	$9,97\cdot 10^{11}$	130/368 μs	[35]
FD	15	1000 (365 nm)	–	0,047	$1,2\cdot 10^{10}$	65/25 ms	[36]
FVD	10	20 (405 nm)	0,19	$6,2\cdot 10^{-4}$	–	–/–	[37]
FVD	–	0,04 (385 nm)	100	18	$1\cdot 10^{12}$	–/1 ms	[38]

2.5.2 Fotodetektory na bázi monokrystalů MAPbBr₃

Fotodetektory na bázi monokrystalů MAPbBr₃ ($E_g = 2,24\text{ eV}$, [28]) vykazují selektivní detekci v oblasti 380 nm až 530 nm. V důsledku relativně snadné přípravy makroskopických MAPbBr₃ oproti ostatním perovskitům MAPbX₃, je výzkum těchto typů optoelektronických systémů obecně chápán jako nejrozsáhlejší.

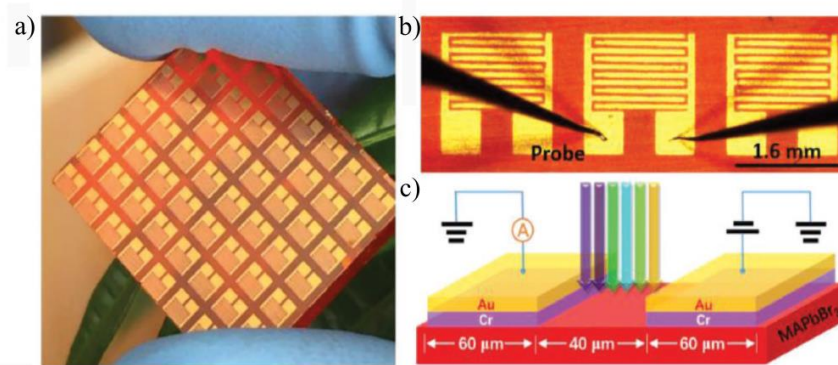
Nejcitovanějším článkem (dle databáze Web of Science) na téma fotodetektorů MAPbBr₃ je [39]. V tomto publikačním výstupu je popsána modifikovaná metoda ITC, nazvána jako LTGC (low-temperature-gradient crystallization), pomocí které Liu a kol. připravili vysoce kvalitní monokrystaly MAPbBr₃ velikostí až $47\times 41\times 14\text{ mm}^3$. Takto připravené krystaly kontaktovali do dvou laterálních elektrodových systémů Au/MAPbBr₃/Au, resp. Au/Cr/MAPbBr₃/Cr/Au, na které přiložili napětí (5 V) a měřili elektrické signály za tmy a při osvětlení LED zdrojem ($\lambda = 515\text{ nm}$) o intenzitě $50\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Analýzou získaných dat určili proudovou citlivost $R = 55\text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$, měrnou detektivitu $D^* = 8\cdot 10^{13}$ Jones a kvantovou účinnost $EQE = 13\,453\%$.

Ukázalo se, že přidaná vrstva chromu působí proti korozi zlata a proti jeho vstupu do perovskitu, čímž se zlepšuje stabilita optoelektronického systému. Navíc, vyšší odpory chromu snižují velikost temnostního proudu (I_d). Na obrázku (Obr. 15) je znázorněn vliv chromu na velikost temnostního proudu a na výslednou stabilitu detektoru.



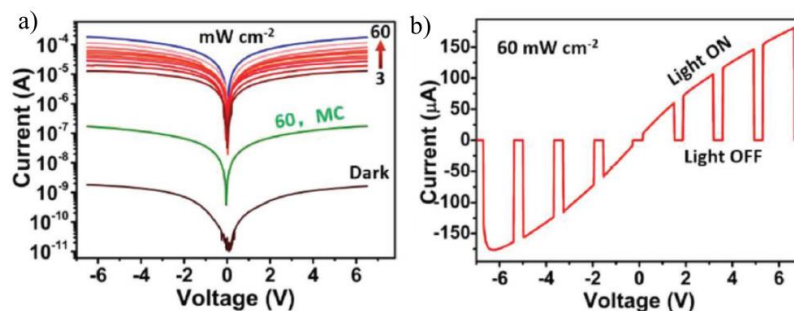
Obr. 15 a) Vliv vrstvy chromu na velikost temnostního proudu, b) vliv chromu na stabilitu detektoru. Převzato z [39].

Zhang a kol. [40] dle stejného postupu připravili detektory Au/Cr/MAPbBr₃/Cr/Au, na kterých mj. zkoumali závislosti R , EQE a D^* od intenzity osvětlení ($0,012$ – $1,2 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 525 nm) při 4 V . Fotodetektor vykazoval nejvyšší detekční schopnost při nejnižší intenzitě osvětlení $0,012 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$: $R = 16,0 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$, $EQE = 3\,900 \%$, $D^* = 6\cdot 10^{13} \text{ Jones}$. Na obrázku (Obr. 16) je ukázán fotodetektor v reálné velikosti a schematicky je znázorněna i jeho struktura.



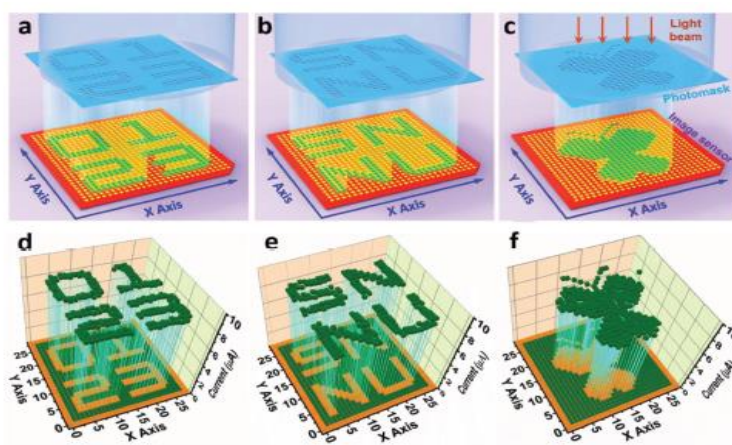
Obr. 16 a) Fotovodivostní typ detektoru na bázi monokrystalů MAPbBr₃ obsahující 7x8 (56) interdigitálních elektrod; b) ukázka měření elektrických vlastností pomocí sondy (angl. probe) c) schéma struktury jednoho fotodetektoru a vzdálenosti mezi elektrodami. Převzato z [40].

Tato skupina dále zkoumala závislosti proudu na přiloženém napětí za tmy a při ozáření, tzv. voltampérové charakteristiky. Na levé části obrázku (Obr. 17 a) je patrný značný rozdíl mezi velikostí temnostního proudu a velikostí světlem generovaného proudu (rozdíl o 3 až 4 řády, v závislosti na intenzitě osvětlení). Kromě toho, lineární závislost v obou polaritách ukazuje na kvalitní ohmický kontakt mezi perovskitem a zlatými elektrodami, což je dále potvrzeno symetrickou odezvou na pulzní optické signály (Obr. 17 b).



Obr. 17 a) Voltampérové charakteristiky měřené za tmy a při ozáření v záporné a kladné polaritě; b) kombinovaná voltampérová charakteristika měřená střídavě za tmy a při ozáření o intenzitě $60 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ [40].

Kromě studia základních parametrů fotodetektoru, Zhang a kol. uvádí i první popis senzoru obsahující 756 (26x26) pixelů na monokrystalu MAPbBr_3 o fotoaktivní ploše $1\,300 \text{ mm}^2$. Takto připravený senzor byl schopen rozpoznat jednoduché optické motivy, které byly přenášeny optickými signály přes fotoaktivní masku (viz Obr. 18). Dobré rozpoznání je možné díky uniformní generaci fotoproudu na celé ploše senzoru.



Obr. 18 Způsob zobrazování jednoduchých optických motivů pomocí senzoru na bázi monokrystalů MAPbBr_3 . Převzato z [40].

V tabulce (Tab. 4) jsou přehledně znázorněny základní parametry detektorů monokrystalů MAPbBr_3 , publikované v příslušných relevantních časopisech. Jsou zde uvedeny i podmínky měření, přiložené napětí, intenzita osvětlení a vlnová délka zdroje optického signálu.

Tab. 4 Parametry různých typů fotodetektorů na bázi monokrystalů MAPbBr_3 ; FVD (fotovodivostní detektor) a FD (fotodiodový typ detektoru).

	U (V)	E ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)	EQE (%)	R ($\text{A}\cdot\text{W}^{-1}$)	D^* (Jones)	τ_r/τ_f (μs)	Odkaz
FVD	5	50 (515 nm)	13 453	55,7	$8\cdot 10^{13}$	27,6/15,8	[39]
FVD	4	0,012 (525 nm)	3 900	16,0	$6\cdot 10^{13}$	43/34	[40]
FD	3	100 (532 nm)	—	0,1	$7\cdot 10^{11}$	70/150	[41]
FD	—	0,22 (470 nm)	—	—	$6,6\cdot 10^{11}$	—/216	[42]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Hlavním cílem experimentální části bylo studium struktury, optických a zejména fotodetekčních vlastností monokrystalu MAPbBr_3 . Struktura připravených monokrystalů byla zkoumána metodou rentgenové práškové difrakce. Optické vlastnosti byly studovány pomocí UV-VIS spektroskopie. Fotodetekční vlastnosti vybraného vzorku byly určeny vyhodnocením spínacích charakteristik.

3.1 Příprava perovskitových fotodetektorů

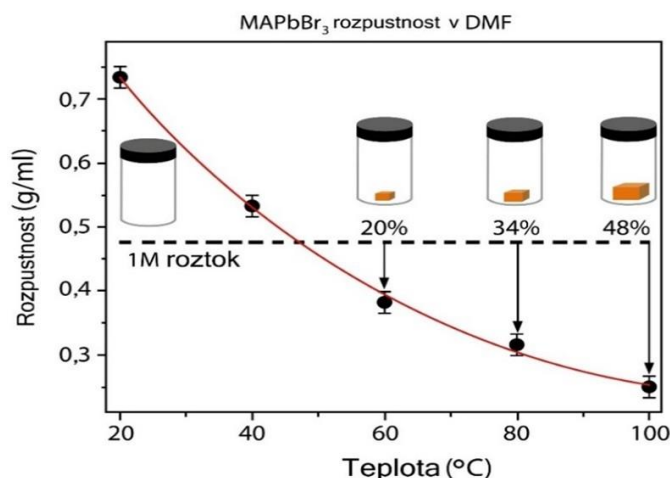
3.1.1 Postup přípravy monokrystalů perovskitů

Roztokové metody přípravy perovskitových monokrystalů lze rozdělit do tří kategorií:

1. metoda STL (angl. solution temperature-lowering method) – pomalá krystalizace ochlazením nasycených roztoků perovskitů
2. metoda AVC (angl. antisolvent vapor assisted method) – krystalizace iniciována přidavkem antisolventu
3. metoda ITC (angl. inverse temperature crystallization method) – metoda založená na inverzní rozpustnosti perovskitů.

Základním principem všech uvedených metod je řízená krystalizace z přesycených roztoků perovskitů. V nynější době je hlavní snahou optimalizovat krystalizaci perovskitů směrem k nižším teplotám a zároveň zachovat vysokou kontrolu procesu, kterou by bylo možné získat makroskopické krystaly [32].

Skupina kolem profesora Bakra v roce 2015 publikovala metodu inverzní teplotní krystalizace, učinila tak velký průlom v oblasti syntézy perovskitových monokrystalů [36]. Jedná se o levnou roztokovou metodu, která je založená na teplotou řízené rozpustnosti hybridních perovskitů. Rozpustnost hybridních perovskitů MAPbX_3 vykazuje retrográdní (inverzní) chování v polárních aprotických rozpouštědlech (např. GBL, DMF nebo DMSO), tedy pokles rozpustnosti se zvyšující se teplotou. Na obrázku (Obr. 19) je znázorněna křivka rozpustnosti MAPbBr_3 v dimethylformamidu (DMF) [43].



Obr. 19 Křivka rozpustnosti MAPbBr_3 v DMF. Převzato z [43].

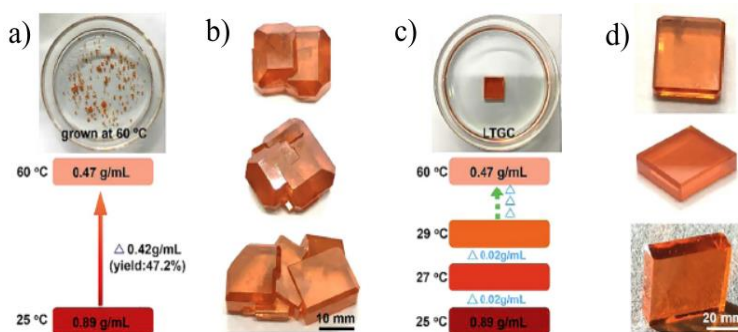
Při nízkých teplotách však dochází ke vzniku relativně slabých olovnatých komplexů – $[\text{PbX}_3]^-$ a $[\text{PbX}_4]^{2-}$. Kationt olovnatý Pb^{2+} má koordinační číslo 6 a může být koordinován jednak anionty halogenidů a jednak molekulami rozpouštědla. Schopnost rozpouštědla koordinovat Pb^{2+} je možné vyjádřit tzv. Gutmannovým (donorovým) číslem D_n . V tabulce (Tab. 5) jsou znázorněny donorová čísla nejčastěji používaných rozpouštědel [44].

Tab. 5 Donorová čísla nejčastěji používaných rozpouštědel. Převzato z [44].

Rozpouštědlo	D_n (kcal·mol ⁻¹)
γ -butyrolakton (GBL)	18,0
Dimethylformamid (DMF)	26,6
Dimethylsulfoxid (DMSO)	29,8

Čím vyšší toto číslo je, tím stabilnější je interakce Pb-rozpouštědlo (např. Pb-DMF) a tím víc energie je potřeba do systému vložit, aby došlo k rozpadu vzniklých vazeb. Rostoucí teplotou dochází k vypařování rozpouštědla a rozpadu vazeb Pb-rozpouštědlo. Zároveň se koloidní částice perovskitů shlukují a vytváří nukleační centra, která dále zvětšují svůj objem. Rozpouštědlo je proto nutné volit tak, aby krystalizační teplota byla co nejnižší, ale i tak aby stabilita interakcí Pb-rozpouštědlo byla dostatečně silná, tj. aby nedošlo k předčasnému vzniku velkého množství nukleačních center [44].

Dnes jsou kromě klasické metody ITC známy i její varianty – např. metoda BSSG (angl. bottom seeded solution growth), která využívá opakovanou krystalizaci zárodku, popř. metoda LTGC (low-temperature-gradient crystallization), při které se nízkým teplotním krokem (2 °C/den) reguluje zvětšování objemu perovskitových krystalů. Na obrázku (Obr. 20) je zobrazen vliv teplotního gradientu na geometrii výsledného krystalu [39].



Obr. 20 Vliv teplotního gradientu na geometrii krystalů: a) a b) vysoký teplotní gradient, c) a d) nízký teplotní gradient. Převzato z [39].

Hlavní přednost této metody je její reverzibilita, tj. možnost opakované krystalizace po ochlazení použitého roztoku. Opakovanou krystalizaci lze využít např. k zvětšování objemu už připraveného krystalu (často označován jako zárodek, angl. „seed“). Při příliš velkém zvětšování objemu zárodku (krystalu) hrozí porušení jeho geometrické struktury a tím i optoelektrických vlastností. Proto je nutno celý proces pečlivě sledovat a kontrolovat geometrii krystalu.

3.1.2 Prekurzory potřebné k pěstování hybridních perovskitů

K pěstování hybridních perovskitů typu MAPbX_3 se používá roztoků methylammonium halogenidů (MAX) a halogenidů olovnatých (PbX_2) ve vhodném polárním aprotickém rozpouštědle.

Methylammonium halogenidy jsou organické sloučeniny stechiometrického vzorce MAPbX_3 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}_3$), kde X představuje halogenidový aniont Cl^- , Br^- nebo I^- . Obecně se jedná o bílé látky, které se používají jako prekurzory v procesu přípravy perovskitových materiálů. MABr a MAI jsou ve formě bílé práškové hmoty, zatímco MACl tvoří transparentní krystaly. Tyto prekurzory lze připravit míšením methylaminu s halogenovodíkovou (HX) kyselinou v ekvimolárním poměru. V tabulce (Tab. 6) jsou znázorněny základní parametry MAX [45].

Tab. 6 Základní parametry methylammonium halogenidů. Převzato z [46], [47], [48].

	MACl	MABr	MAI
CAS	593-51-1	6876-37-5	14965-49-2
Vzhled	Transparentní krystaly	Bílá krystalická nebo práškovitá látka	Bílá krystalická nebo práškovitá látka
Teplota tání	225–230 °C	296 °C	270–280 °C

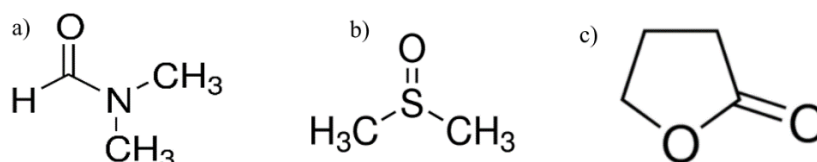
Halogenidy olova (PbX_2) jsou anorganické soli olova, které se používají k přípravě hybridních perovskitů. Chlorid olovnatý (PbCl_2) a bromid olovnatý (PbBr_2) se vyskytují ve formě bílé práškovité látky. Jodid olovnatý (PbI_2) je žlutá práškovitá látka, která se v krystalické formě využívá jako detektor vysokoenergetických záření, např. rentgenového a gama záření (viz kapitola 2.1). Všechny tyto sloučeniny se kvůli přítomnosti olova označují jako zdraví škodlivé, toxické látky [49].

Dimethylformamid (DMF) je bezbarvá kapalina, která je mísitelná s vodou a mnoha dalšími organickými rozpouštědly. Je to rozpouštědlo běžně používané při výrobě polyuretanových vláken, ale používá se také při výrobě perovskitových materiálů, zejména organicko-anorganických. Jedná se o nebezpečné rozpouštědlo a expozice člověka DMF by měla být značně omezena. Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (IARC) zařadila DMF mezi potenciální karcinogeny a mnoho zpráv o onemocnění jater bylo spojeno právě s vlivem expozice DMF na lidský organismus [50].

Dimethylsulfoxid (DMSO) je bezbarvá kapalina, která snadno proniká skrz kůži, následně se vylučuje na povrch jazyka, kde způsobuje česnekovou chuť. DMF a DMSO patří mezi dipolární aprotická rozpouštědla a mají podobné fyzikální vlastnosti. Jsou to rozpouštědla s vysokým bodem varu (154 a 189 °C). Obě rozpouštědla jsou vodou mísitelná a vysoce polární látky, které se používají v mnoha podobných aplikacích. Nejvýznamnějším rozdílem mezi DMSO a DMF je toxicita. DMSO není hepatotoxický, nevyvolává reprodukční problémy a považuje se za bezpečnější látku oproti DMF [51].

Další vhodné rozpouštědlo k výrobě perovskitů je γ -butyrolakton (GBL). Jedná se o jedovatou bezbarvou kapalinu rozpustnou ve vodě i v alkoholech. Kromě výroby perovskitů toto rozpouštědlo lze použít i k výrobě čisticích prostředků na podlahu, ředidel barviv, látek k rozpouštění lepidel apod. V těle se γ -butyrolakton (GBL) rychle mění na γ -hydroxybutyrát (GHB) – omamnou látku, která má nebezpečný vliv na dýchání i na srdeční činnost. GBL se vyznačuje vysokým bodem varu 204 °C a dipólovým momentem $\mu = 4,27$ D [52].

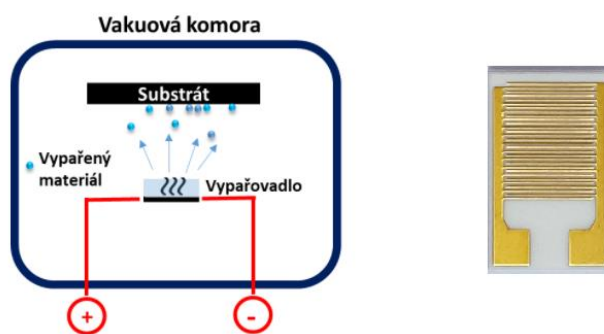
Strukturní vzorce popsanych rozpouštědel jsou znázorněny na obrázku (Obr. 21).



Obr. 21 Strukturní vzorce daných rozpouštědel: a) dimethylformamid, b) dimethylsulfoxid, c) γ -butyrolakton. Převzato z [53], [54], [55].

3.1.3 Kontaktování a finalizace vzorků

Geometricky pravidelné krystaly je možné nakontaktovat sběrnými elektrodami, nejčastěji interdigitálními zlatými elektrodami. Kontaktování se provádí metodou vakuového napařování za velmi nízkých tlaků. Materiál, který se má nanášet, se ohřeje ve vakuu na teplotu, při níž se začne vypařovat. Páry kondenzují na chladnější plochu (substrát) a vytvářejí pevnou vrstvu. Tloušťky vrstev se pohybují od 1 do 500 nm. Na obrázku (Obr. 22) je schematický znázorněn princip vakuového napařování a zlaté interdigitální elektrody. Následně je nutné vzorek zapouzdřit epoxidem a vytvrdit UV lampou, tj. vzorek zalaminovat [56].



Obr. 22 Vlevo – schéma depozičního procesu; vpravo – zlatá interdigitální elektroda o tloušťce 100 μm . Převzato a upraveno z [56] a [57].

3.2 Metoda rentgenové práškové difrakce

Metoda rentgenové práškové difrakce (XRD) je velmi užitečným nástrojem pro identifikaci krystalických materiálů. Tato metoda využívá interakci rentgenového záření (RTG) s látkou, při které dochází k pružnému ohybu (difrakci) paprsků. Analýzou difraktovaného záření lze následně stanovit některé strukturní charakteristiky, popř. rozmístění stavebních částic v krystalové mřížce zkoumané pevné fáze [58].

Celá metoda je postavena na Braggově zákonu:

$$n \cdot \lambda = d_{hkl} \cdot \sin \Theta, \quad (6)$$

kde n (–) je celé číslo (řád difrakce), λ (m) je vlnová délka RTG záření, d_{hkl} (m) je mezivrstevná vzdálenost a Θ (°) je úhel mezi směrem difraktovaného záření a strukturními rovinami (měřená veličina).

Během měření se vzorek otáčí úhlovou rychlostí Θ a detektor úhlovou rychlostí 2Θ . Pokud je při dopadu svazku na vzorek určitá strukturní rovina ve vhodné orientaci takové, že je splněna Braggova rovnice, dochází ke konstruktivní interferenci difraktovaného záření, které je zaznamenáno na pozičně citlivém detektoru [58].

Poloha difrakčních píků je dána velikostí, tvarem a prostorovým uspořádáním elementární buňky. Intenzita závisí na interakci fotonů s elektronovou konfigurací elementární buňky. Tvar píků je dán fyzikálními vlastnostmi materiálu (např. krystalinitou) – ideálně je to velmi úzký pík [59].

3.3 Optická charakterizace monokrystalů perovskitů

Optická charakterizace monokrystalů perovskitů se provádí metodou UV-VIS spektroskopie. Při interakci vzorku s EMZ v UV-VIS oblasti dochází k pohlcování dopadajícího záření.

Zeslabení intenzity dopadajícího záření lze vyjádřit tzv. Lambertovým zákonem:

$$I = I_0 \cdot e^{-bx}, \quad (7)$$

respektive

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -b \cdot x = \ln T, \quad (8)$$

kde I ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$) je intenzita světelného záření ve vzdálenosti x (m) od místa, kde záření vchází do daného prostředí, b (m^{-1}) je koeficient úměrnosti, který se nazývá absorpční koeficient, T (–) nazýváme vnitřní transmitance. V praxi se častěji používají dekadické logaritmy:

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \log T = -\frac{bx}{2,3026} = -ax = A \quad (9)$$

kde a (m^{-1}) nazýváme lineární absorpční koeficient a A (–) je absorbance [60]. Analýzou absorpčního spektra monokrystalů perovskitů je možné definovat spektrální rozsah použitelnosti fotodetektoru.

3.4 Elektrická charakterizace fotovodivostního detektoru

3.4.1 Voltampérová charakteristika (za tmy a při ozáření)

Voltampérová (VA) charakteristika je grafickým znázorněním závislosti elektrického proudu na přiloženém napětí, která je dána rovnicí:

$$I = \frac{U}{R}, \quad (10)$$

kde I (A) je elektrický proud, R (Ω) je odpor součástky a U (V) je napětí. VA charakteristika je příznačná pro jednotlivé součástky elektrického obvodu. Ohmův zákon říká, že elektrický proud protékající vodičem je přímo úměrný elektrickému napětí na tomto vodiči. Elektrické součástky, které splňují Ohmův zákon, vykazují lineární voltampérovou charakteristiku a nazývají se lineární součástky. V případě, že se odpor součástky mění v závislosti na proudu, který jí protéká, je VA charakteristikou křivka, odlišná od přímky. Součástky nevykazující lineární voltampérovou charakteristiku se nazývají nelineární součástky [61], [62].

Tyto charakteristiky lze měřit dvěma způsoby:

1. potenciostaticky – na elektrickou součástku se připojí napětí U_1 . Přiložené napětí se pak posupně zvyšuje, až dosáhne konečného napětí U_2 . Celou dobu se měří proud procházející součástkou.
2. galvanostaticky – nastaví se proud I_1 , který se postupně zvyšuje až do dosažení konečného proudu I_2 . Celou dobu se měří napětí na elektrodách dané součástky.

Osvětlené fotoaktivní součástky vykazují dva druhy typického chování. Jedním z nich je fotovodivost (snížený odpor oproti stavu bez osvětlení) a druhým je fotovoltaiický jev (generace elektrického proudu). Pro úplnou charakterizaci těchto materiálů je proto potřeba zjistit VA charakteristiku při a bez osvětlení.

3.4.2 Parametry připraveného fotodetektoru

K popisu fotodetekčních vlastností připraveného detektoru je potřeba definovat následující parametry: proudovou citlivost (R), vnější kvantovou účinnost (EQE), měrnou detektivitu (D^*) a časové konstanty (τ_r a τ_f) [63].

Proudová citlivost (angl. responsivity) vyjadřuje množství proudu, které je součástkou odváděno při dopadu záření o optickém výkonu P_{opt} :

$$R = \frac{I}{P_{opt}} = \frac{j}{E} = \frac{I}{E \cdot S} \quad (11)$$

kde R ($A \cdot W^{-1}$) je proudová citlivost, j ($A \cdot m^{-2}$) je proudová hustota a P_{opt} (W) je optický výkon.

Vnější (externí) kvantovou účinnost obecně definujeme jako pravděpodobnost, že dopadající foton generuje pár elektron-díra. Pomocí Lambertova zákona (rovnice (7)) a při současném uvažování Fresnelových rovnic, lze odvodit *EQE*:

$$\eta = \frac{\Phi_{e-h}}{\Phi_0} = (1-r) \cdot (1-e^{-bd}) \cdot \zeta \quad (12)$$

kde η (–) je vnější kvantová účinnost (*EQE*), Φ_{e-h} (s⁻¹) je tok generovaných e-h párů, Φ_f (s⁻¹) je tok dopadajících fotonů, r (–) Fresnelův koeficient, e (–) je Eulerovo číslo (2,718288), b (m⁻¹) je absorpční koeficient, d (m) je tloušťka detektoru a ζ (–) je koeficient vyjadřující povrchovou rekombinaci a generaci parazitních částic, fononů.

Kvantová účinnost může nabývat hodnoty $0 < \eta < 1$. Nicméně jak bylo uvedeno v kapitole 2.2, některé strukturní konfigurace polovodičových detektorů mohou vést ke vzniku fotovodivostního zisku, který zvyšuje proudovou citlivost a tím vnější kvantovou účinnost. Bývá proto zvykem *EQE* vyjadřovat jako:

$$\eta = \frac{\frac{I}{e}}{\frac{P}{h\nu}} = \frac{I}{P} \cdot \frac{h \cdot \nu}{e} = R \cdot \frac{h \cdot c}{e\lambda}, \quad (13)$$

kde η (–) je vnější kvantová účinnost (*EQE*), R (A·W⁻¹) je proudová citlivost,

Dalším parametrem fotodetektoru je měrná detektivita (D^*), která je definována rovnicí:

$$D^* = \frac{\sqrt{A \cdot \Delta f}}{P_{NEP}} \quad (14)$$

kde D^* (Jones) je měrná detektivita, A (cm²) je aktivní plocha fotodetektoru, Δf (Hz) je šířka pásma fotodetektoru, NEP (W) je výkon odpovídající šumu (angl. noise equivalent power), R (A·W⁻¹) je spektrální citlivost. Pokud je dominantním zdrojem šumu tzv. fotonový šum (angl. photon shot noise), rovnice (14) má tvar:

$$D^* = \frac{R}{\sqrt{2e \cdot j_d}}, \quad (15)$$

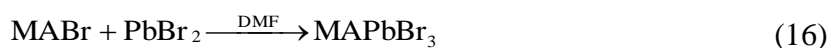
kde D^* (Jones) je měrná detektivita, R (A·W⁻¹), je proudová citlivost, e je elementární náboj elektronu ($e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C), j_d (A·cm⁻²) je proudová hustota temnostního proudu [40].

Kromě R , *EQE* a D^* jsou z pohledu detekce důležité i časové konstanty detektoru τ_r a τ_f , přičemž τ_r (angl. rise time) definujeme jako dobu náběhu neboli čas potřebný k zvýšení úrovně signálu z 10 % na 90 %. Časová konstanta τ_f (angl. fall time) vyjadřuje dobu potřebnou k poklesu signálu z 90 % na 10 % intenzity [63]. Velikost těchto konstant určuje kvalitu připravených detektorů. Jinak řečeno, čím menší τ_r a τ_f , tím rychlejší odezva na dopad elektromagnetického záření.

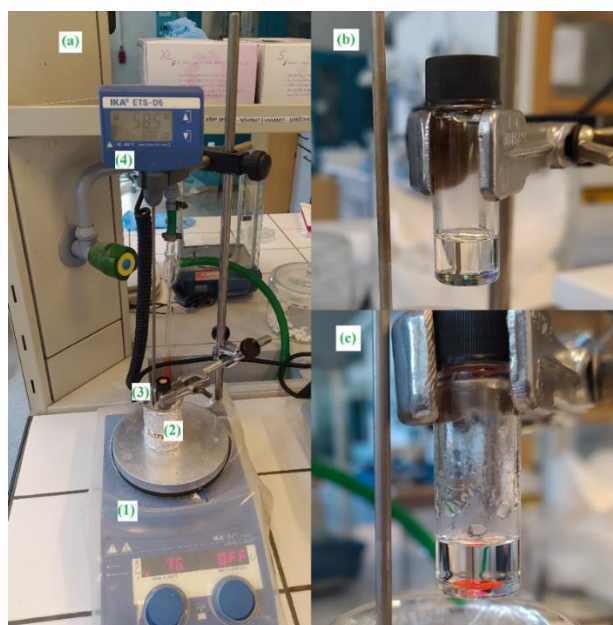
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Příprava fotodetektoru MAPbBr₃

Perovskitové monokrystaly typu MAPbBr₃ byly připraveny dle metody ITC. Syntézu lze popsat jednoduchou chemickou rovnicí:

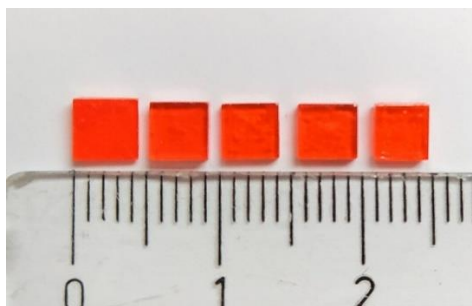


Stechiometrické množství prekursorů bylo rozpouštěno v 1 ml dimethylformamidu (DMF). Vialka obsahující připravený roztok byla umístěna do aparatury pro pěstování MAPbBr₃, viz obrázek (Obr. 23). Během syntézy byla postupně zvyšována teplota v intervalu 40–80 °C. Počáteční teplota (40 °C) byla volena na základě křivky rozpustnosti tohoto perovskitu (viz kap. 3.1.1) Na obrázku (Obr. 23) je rovněž zobrazen roztok před (b) a po syntéze (c).



Obr. 23 a) Aparatura pro pěstování perovskitových monokrystalů: (1) magnetická míchačka s topením, (2) kádinka se silikonovým olejem, (3) vialka obsahující roztok MAPbBr₃ v DMF, (4) teplotní sonda; b) roztok MAPbBr₃ před syntézou monokrystalu, c) roztok MAPbBr₃ po syntéze monokrystalu.

Podle této metody byla připravena série monokrystalů MAPbBr₃ podobných velikostí (viz Obr. 24). Nejmenší z připravených krystalů měl velikost (3x3x1) mm³. Dimenze největšího z nich byla (4x5x1) mm³.



Obr. 24 Řada připravených monokrystalů.

Takto připravené krystaly je již možné nakontaktovat sběrnými elektrodami, přičemž je využíváno kontaktování pomocí napařených zlatých elektrod. Kontaktování bylo prováděno pomocí speciální napařovačky MB-ProVap-5 od firmy MBRAUN (viz Obr. 25). Napařeny byly zlaté elektrody tloušťky 100 nm. Vzdálenost jednotlivých elektrod byla 100 μm .



Obr. 25 Napařovačka MB-ProVap-5 od firmy MBRAUN.

Vzorek byl nakonec umístěn a přilepen pomocí speciální pasty na prefabrikovaný substrát od firmy Ossila s označením S101 (Obr. 26).

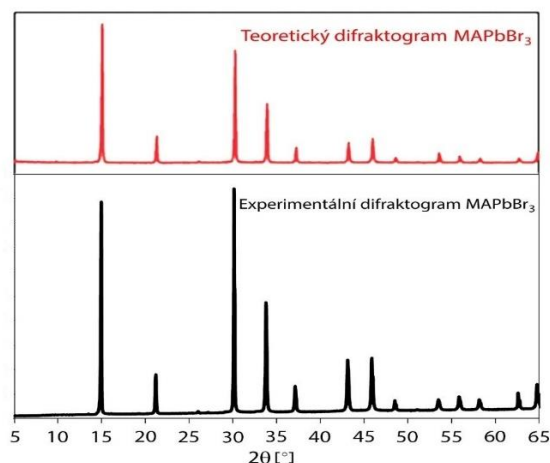


Obr. 26 Vzorek fotodetektoru před laminací.

Vzorek byl následně zapouzdřen epoxidem a umístěn pod UV lampu k vytvrzení po dobu 5 minut. UV záření epoxid vytvrdilo a tímto způsobem byl vzorek zalaminován.

4.2 Strukturní a optická charakterizace připravených monokrystalů

Metodou rentgenové práškové difrakce (XRD) byl zjištěn difrakční obraz monokrystalu MAPbBr_3 , který byl následně porovnán s teoretickým difraktogramem stejného monokrystalu (kubická fáze). Na obrázku (Obr. 27) je patrná velká shoda mezi teoretickým a experimentálně zjištěným grafem závislosti intenzity signálu na úhlu dopadu RTG paprsku. Lze proto tvrdit, že připravené monokrystaly zaujímají kubickou fázi tvořenou velmi pravidelnými elementárními buňkami.



Obr. 27 Teoretický a experimentální difraktogram monokrystalu MAPbBr_3 .

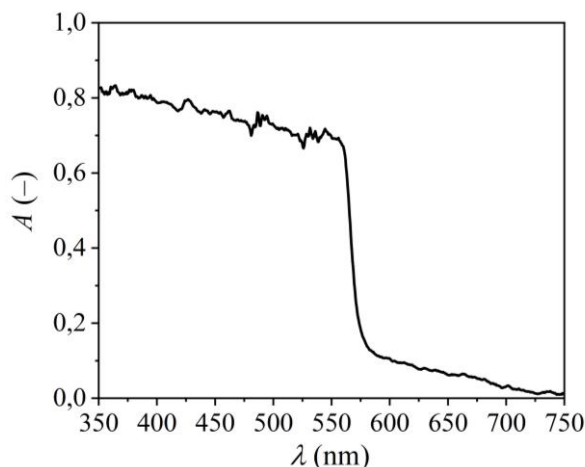
Kubická elementární buňka MAPbBr_3 plyne i z výpočtu Goldschmitového tolerančního faktoru, který je pro tento typ perovskitu roven 0,93 (viz kap. 2.3). Oktahedrání faktor popisující pravidelnost koordinace PbBr_6 rovněž ukazuje na pravidelnost struktury tohoto perovskitu ($\mu = 0,607$).

Pro definování rozsahu použitelnosti v oblasti elektromagnetického záření je nutno určit absorpční spektrum monokrystalu. Byla proto pomocí spektrometru (UV-VIS Varian Cary 100, viz Obr. 28) stanovena závislost absorbance na vlnové délce EMZ v intervalu 300–750 nm.



Obr. 28 Spektrometr Varian Cary 100. Převzato z [64].

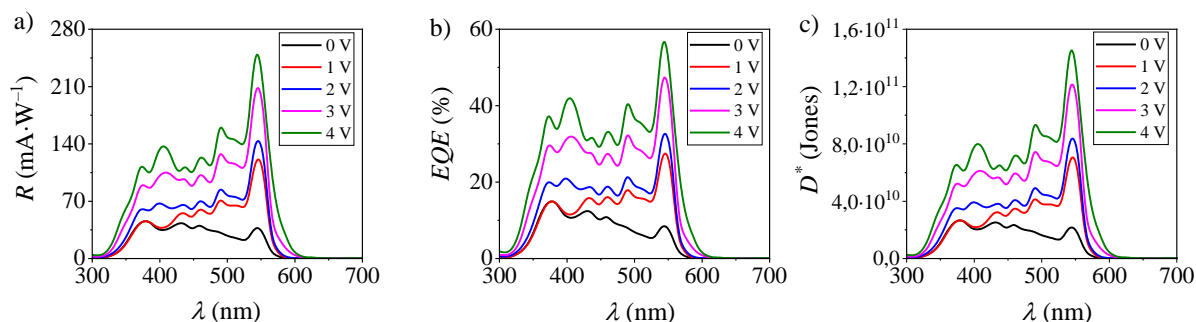
Z naměřeného spektra (viz Obr. 29) je patrná relativně konstantní absorbance v oblasti 350 až 550 nm, kterou přerušuje prudký pokles kolem 550 nm. V oblasti poklesu absorbance lze tedy předpokládat velice selektivní detekci, nicméně je potřeba toto měření doplnit o měření detekčních parametrů, v první řadě vnitřní kvantové účinnosti (EQE).



Obr. 29 Absorpční spektrum monokrystalu MAPbBr_3 .

4.3 Elektrická charakterizace připraveného fotodetektoru

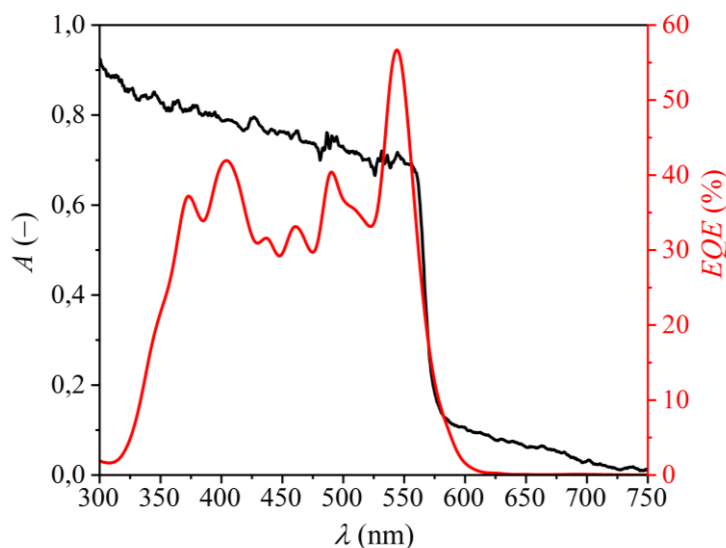
V rámci elektrické charakterizace fotodetektoru Au/MAPbBr₃/Au byla nejdříve naměřena proudová odezva v závislosti na vlnové délce dopadajícího záření (v rozsahu 300 až 750 nm). Pomocí rovnic (11), (13) a (14) byly následně zjištěny spektra fotodetekčních parametrů (R , EQE a D^*). Tyto odezvy jsou silně závislé na přiloženém napětí, proto bylo nutno měření provádět v předem definovaném napěťovém rozsahu (v tomto případě 0 až 4 V).



Obr. 30 Spektrální odezvy fotodetekčních parametrů – R (a), EQE (b), D^* (c).

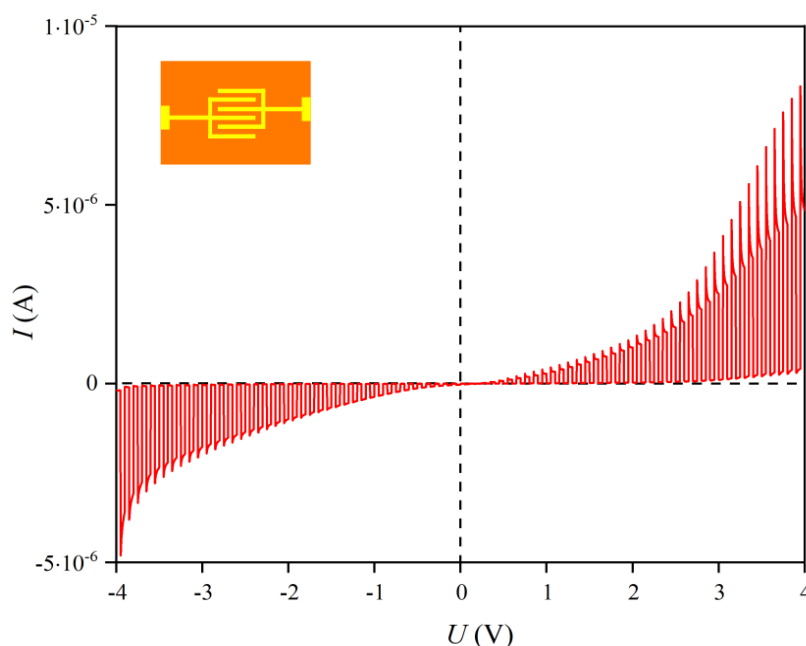
Z obrázku (Obr. 30) je patrné, že se maxima fotodetekčních parametrů vyskytují v blízkosti absorpční hrany, konkrétně kolem 550 nm. V programu OriginLab byla určena průměrná pološířka (FWHM) píků odpovídající maximu uvedených veličin, a to na $(22,9 \pm 0,5)$ nm. Zjištěná pološířka se liší od publikovaných pološířek pouze o 0,9 % (viz kap. 2.5). Úzké píky svědčí jednak o kvalitě připraveného fotodetektoru a jednak o velice selektivní spektrální odezvě. Z obrázku (Obr. 30) lze navíc vydedukovat, že čím vyšší je přiložené napětí na elektrodách, tím lepší je separace nosičů náboje a tím vyšší je i odezva fotodetektoru. Nicméně je nutné si uvědomit jeden fakt, a to že při vyšších napětích jsou tyto optoelektronické systémy velice náchylné na degradaci elektrickým polem. Je tedy vhodné volit takový napěťový rozsah, aby v celém průběhu měření byla zachována stabilita vzorku.

Překryv spektra EQE (4 V) a absorpčního spektra je znázorněn na obrázku (Obr. 31).



Obr. 31 Překryv absorpčního a EQE spektra.

Následně byla změřena (kombinovaně) temnostní a světelná voltampérová charakteristika připraveného fotodetektoru (viz Obr. 32). Na základě tohoto měření je nutné usoudit (vyhodnotit), při jakém napětí a v jaké polaritě budou probíhat měření spínacích charakteristik.



Obr. 32 Kombinovaná (temnostní a světelná) voltampérová charakteristika měřená při vlnové délce 533 nm a intenzitě ozáření $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$. Vloženo je i schéma elektrodového systému (levý horní roh).

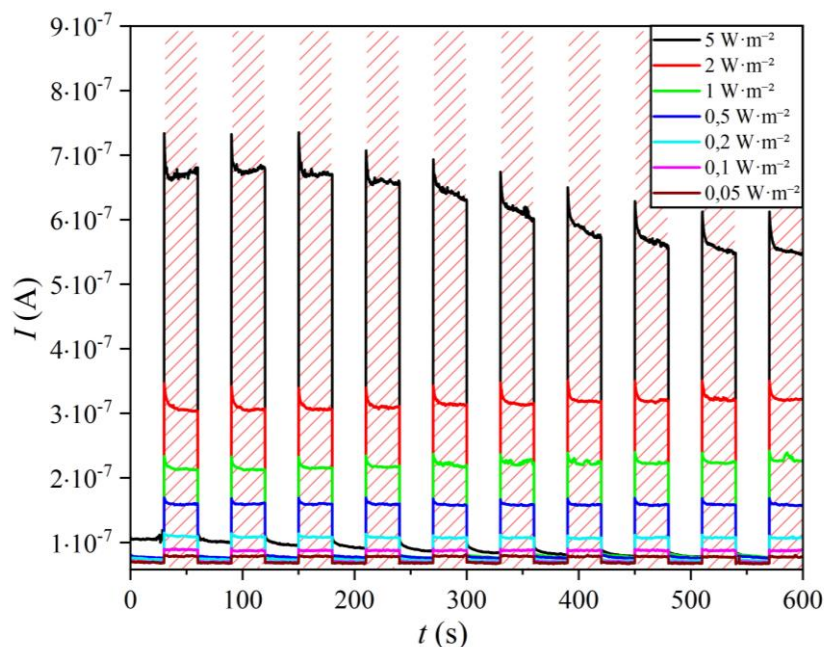
Voltampérová (VA) charakteristika měřeného vzorku vykazuje větší linearitu v záporné polaritě (v porovnání s kladnou polaritou). Patrné odchylky od linearity mohly být způsobeny různými procesy, především polarizací krystalu. K správnému měření spínacích charakteristik je důležité uvažovat nejen o linearitě a velikosti proudových odezev, ale i o ustalovacích časech. Z naměřené VA charakteristiky je jasné, že ustalovací procesy v kladné polaritě trvají značně déle než v opačné polaritě, nicméně pro měření spínacích charakteristik byla vybrána právě tato polarita (z důvodu vyšších proudových odezev) – z tohoto důvodu bylo měření v kladné polaritě prováděno při relativně dlouhých pulzech optických signálů (60 s, při kratších pulzech převládají ustalovací procesy). Symetrie proudových odezev kolem počátku svědčí o vysoké kvalitě kontaktů mezi zlatými elektrodami a monokrystalem MAPbBr_3 .

Spínací charakteristiky připraveného fotodetektoru byly měřeny pomocí speciální aparatury Zahner CIMS (viz Obr. 33).



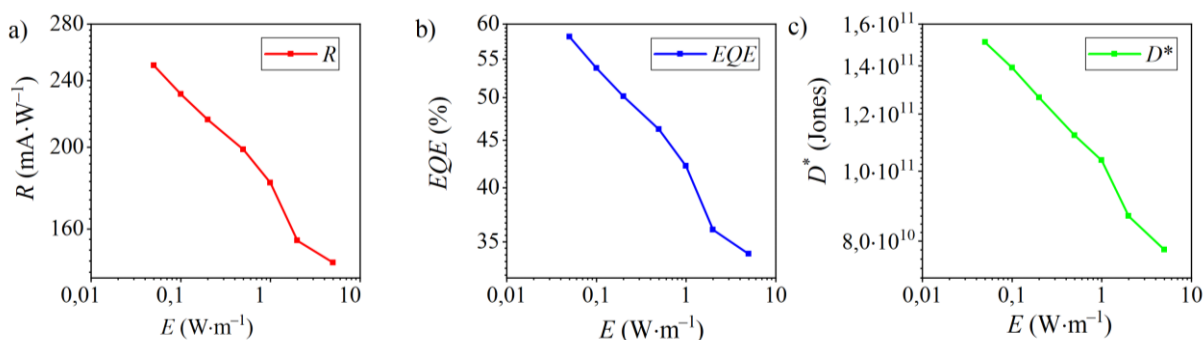
Obr. 33 Aparatura pro měření spínacích charakteristik perovskitových fotodetektorů (Zahner-CIMPS). Převzato z [65].

Měření spínacích charakteristik bylo prováděno pro intenzity ozáření 5–0,05 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ při 4 V a periodě pulzu optického signálu rovnající se 60 s. Jako zdroj záření byla použita LED o vlnové délce 533 nm, což odpovídá píku maxima EQE . Na obrázku (Obr. 34) jsou zobrazeny všechny naměřené intenzity.



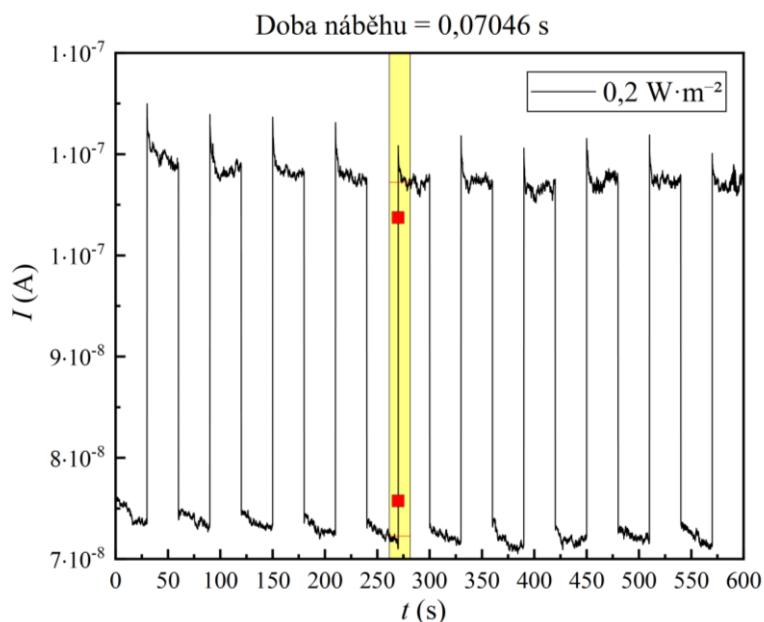
Obr. 34 Spínací charakteristiky připraveného fotodetektoru.

Připravený fotodetektor vykazoval mnohem lepší stabilitu (kratší ustalovací procesy) při nízkých intenzitách ozáření. Tato stabilita byla po deseti cyklech (600 s) téměř konstantní (viz Obr. 34). S rostoucí intenzitou ozáření roste i velikost fotonového šumu. Tento fakt potvrzují průměrné hodnoty temnostního proudu: pro intenzitu ozáření $1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ($1,2\cdot 10^{-7} \text{ A}$) a pro intenzitu $0,05 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ($6,7\cdot 10^{-7} \text{ A}$). Vliv šumu se projevoval i na detekční parametry optoelektronického systému, bylo proto nutné studovat závislost těchto parametrů na intenzitě ozáření. Z obrázku (Obr. 35) je jasné, že s rostoucí intenzitou ozáření (resp. s rostoucí velikostí šumu) klesají fotodetekční schopnosti detektoru. Toto chování je typické pro fotovodivostní detektory (viz kapitola 2.2.2 a 2.5).



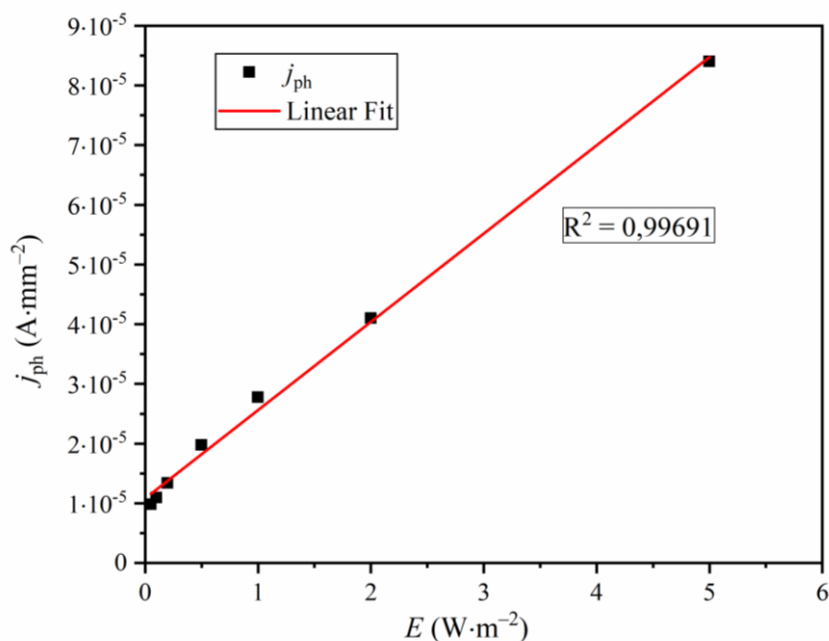
Obr. 35 Závislost R (a), EQE (b) a D^* (c) na intenzitě elektromagnetického záření.

Z proudových odezev (spínacích charakteristik) byly určeny i časové konstanty detektoru: $\tau_r = (71 \pm 3)$ ms a $\tau_f = (82 \pm 4)$ ms. K určení těchto parametrů byla použita metoda RiseTime, resp. FallTime v programu OriginLab. Výsledné hodnoty byly zjištěny průměrováním časových hodnot všech signálů. Na obrázku (Obr. 36) je znázorněno vyhodnocení signálu (doby náběhu) naměřeného při intenzitě záření $0,2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$.



Obr. 36 Zjišťování doby náběhu pomocí metody RiseTime (OriginLab).

O kvalitě detektoru svědčí i lineární odezva proudové hustoty v celém rozsahu měřených intenzit ozáření. Tento rozsah odpovídá 40 dB.



Obr. 37 Závislost proudové hustoty na intenzitě dopadajícího záření.

V tabulce (Tab. 7) jsou přehledně uvedeny nejlepší dosažené parametry měřeného vzorku.

Tab. 7 Nejlepší detekční parametry připraveného fotodetektoru

Typ fotodetektoru	U (V)	E (W·m ⁻²)	EQE (%)	R (mA·W ⁻¹)	D^* (Jones)	τ_r/τ_f (ms)	FWHM (nm)
FVD	4	0,05	55	250	$1,43 \cdot 10^{11}$	71/82	22,9

Detekční parametry připraveného fotodetektoru (Tab. 7) jsou značně nižší než parametry fotodetektorů publikované v literatuře (viz kapitola 2.5). Rozdíly oproti publikovaným výsledkům mohly být způsobeny zvýšenou povrchovou rekombinací, která nastává v důsledku povrchových defektů či v důsledku kontaminace zbytkem rozpouštědla. Bylo by tedy vhodné studovat způsoby povrchových úprav (např. plazmové opracování povrchu atd.) a způsoby odstranění zbytku rozpouštědla (ultrazvukové čištění v roztoku antisolventu a jiné metody). Výsledky by navíc mohly být ovlivněny volbou elektrodového systému, zejména vzdálenostmi interdigitálních elektrod. Bylo by proto dále více než potřeba studovat i vliv vzdálenosti elektrod na výsledné detekční parametry.

5 ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývá studiem detekce pomocí hybridních perovskitových monokrystalů typu MAPbX₃. Hlavním cílem této práce bylo připravit a optoelektricky charakterizovat detektor elektromagnetického záření ve viditelné oblasti spektra, a to na bázi perovskitových monokrystalů.

V teoretické části byl podrobně popsán princip fungování běžně používaných detektorů, následně byly detailně popsány fyzikálně-chemické vlastnosti perovskitových materiálů a možnosti využití monokrystalických hybridních perovskitů (MAPbX₃) v oblasti detekce elektromagnetického záření. Navíc byla zpracována rešerše o detekčních parametrech již publikovaných fotodetektorů typu MAPbX₃. Experimentální část diplomové práce se zaměřuje jednak na studium struktury a optických vlastností monokrystalů perovskitů, jednak na elektrickou charakterizaci detektorů, jejichž fotoaktivní médium je tvořeno právě těmito materiály.

Syntéza monokrystalů MAPbBr₃ byla realizována metodou inverzní teplotní krystalizace, přičemž byla syntetizována řada těchto monokrystalů (viz Obr. 24). Strukturní charakterizace byla prováděna metodou rentgenové práškové difrakce (XRD). Porovnáním teoretického a experimentálního difraktogramu byla potvrzena monokrystalická fáze MAPbBr₃. Optickou charakterizací monokrystalů bylo definováno absorpční spektrum (viz Obr. 29), na jehož základě byla zvolena vlnová délka záření použitá při měření proudových odezev fotodetektorů.

Na povrch vybraného monokrystalu MAPbBr₃ byl napařen laterální elektrodový systém tvořen interdigitálními zlatými elektrodami o tloušťce 100 nm (vzájemná vzdálenost elektrod byla 100 μm). Takový vzorek podstoupil nakonec optoelektrickou charakterizaci. Analýzou proudových odezev v závislosti na vlnové délce (viz Obr. 30) byla zjištěna vysoce selektivní detekce v oblasti kolem hrany absorpčního spektra monokrystalu (550 nm). Dále bylo provedeno měření kombinované voltampérové charakteristiky (za tmy a při osvětlení) na jehož základě bylo naplánováno měření spínacích charakteristik – napětí (4 V), polarita (kladná) a délka pulzu optického signálu o vlnové délce 533 nm (60 s). Vyhodnocením spínacích charakteristik byly nakonec určeny detekční parametry: proudová citlivost, kvantová účinnost a měrná detektivita. Stanovené parametry jsou zobrazeny v tabulce (Tab. 7).

Tato studie prokazuje, že se levnou metodou ITC mohou připravit vysoce selektivní bezfiltrové detektory viditelného spektra elektromagnetického záření. Pro úplné porozumění vlastností monokrystalů hybridních perovskitů a jejich potenciálu v optoelektronických aplikacích je však tento výzkum pouze okrajový a celkově nedostačující. Bylo by proto potřeba studium rozšířit nejen o studium detekce v ostatních částech spektra (RTG, UV a NIR) ale i o studium dlouhodobé stability a možnostmi náhrady olova ve struktuře hybridních perovskitů (bezolovnaté hybridní perovskity). V neposlední řadě by bylo vhodné rovněž studovat vliv elektrodového systému na detekční schopnost perovskitových detektorů. Zde uvedené nové oblasti a možnosti výzkumu těchto materiálů budou předmětem mého budoucího studia v rámci doktorského studijního programu na FCH VUT v Brně.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] What is an Electromagnetic Wave? TOYOCEM CO. TOYOCEM [online]. [cit. 2021-03-19]. Dostupné z: <https://www.toyo-chem.com/en/products/electronics/column/emishield.html>
- [2] Electromagnetic radiation. Britannica [online]. Encyclopedia Britannica [cit. 2021-03-19]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/electromagnetic-radiation>
- [3] Electromagnetic spectrum. Britannica [online]. Encyclopædia Britannica [cit. 2021-03-19]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/electromagnetic-spectrum>
- [4] NOVÁK, Ivo, 2015. Účinky elektromagnetického pole na lidský organismus. In: TZB-info [online]. Praha: Topinfo [cit. 2021-03-19]. Dostupné z: <https://elektro.tzb-info.cz/13319-ucinky-elektromagnetického-pole-na-lidsky-organismus>
- [5] AMINEH, Reza K. Applications of Electromagnetic Waves: Present and Future. Electronics [online]. 2020, 9(5) [cit. 2021-04-03]. ISSN 2079-9292. Dostupné z: doi:10.3390/Electronics 9050808
- [6] Photoelectric Effect. RP Photonics Encyclopedia [online]. Bad Dürkheim (Germany): RP Photonics Consulting [cit. 2021-03-19]. Dostupné z: https://www.rp-photonics.com/photoelectric_effect.html
- [7] FUKÁTKO, Tomáš, 2007. Detekce a měření různých druhů záření. Praha: BEN - technická literatura. Senzory neelektrických veličin. ISBN 978-80-7300-193-3.
- [8] MIAO, Jianli a Fujun ZHANG, 2019. Recent progress on highly sensitive perovskite photodetectors. Journal of Materials Chemistry C [online]. 7(7), 1741-1791 [cit. 2021-04-03]. ISSN 2050-7526. Dostupné z: doi:10.1039/C8TC06089D)
- [9] DUBEY, Swapnil, Nilesh Y. JADHAV a Betka ZAKIROVA, 2013. Socio-Economic and Environmental Impacts of Silicon Based Photovoltaic (PV) Technologies. Energy Procedia [online]. 33, 322-334 [cit. 2021-04-03]. ISSN 18766102. Dostupné z: doi:10.1016/j.egypro.2013.05.073
- [10] XU, Yalun a Qianqian LIN, 2020. Photodetectors based on solution-processable semiconductors: Recent advances and perspectives. Applied Physics Reviews [online]. 7(1) [cit. 2021-04-03]. ISSN 1931-9401. Dostupné z: doi:10.1063/1.5144840
- [11] JANSEN-VAN VUUREN, Ross D., Ardanian ARMIN, Ajay K. PANDEY, Paul L. BURN a Paul MEREDITH, 2016. Organic Photodiodes: The Future of Full Color Detection and Image Sensing. *Advanced Materials* [online]. 28(24), 4766-4802 [cit. 2021-04-03]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201505405
- [12] KITTEL, Charles, c2005. *Introduction to solid state physics*. 8th ed. Hoboken: John Wiley. ISBN 978-0471415268.
- [13] RAYNOR, Aaron, Akhil GUPTA, Christopher PLUMMER, Sam JACKSON, Ante BILIC, Hemlata PATIL, Prashant SONAR a Sheshanath BHOSALE, 2015. Significant Improvement of Optoelectronic and Photovoltaic Properties by Incorporating Thiophene in a Solution-Processable D–A–D Modular Chromophore. *Molecules* [online]. 20(12), 21787-21801 [cit. 2021-04-03]. ISSN 1420-3049. Dostupné z: doi:10.3390/molecules201219798
- [14] SAIDAMINOV, Makhmud I., Ahmed L. ABDELHADY, Banavoth MURALI, et al., 2015. High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature crystallization. *Nature Communications* [online]. 6(1) [cit. 2021-04-03]. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/ncomms8586
- [15] SILVESTRE, Santiago a Michal LUCKI, 2017. Optoelektronika, fotonika a senzory [online]. Praha: České vysoké učení technické v Praze Fakulta elektrotechnická [cit. 2021-04-03]. ISBN 978-80-01-06261-6. Dostupné z: <http://techpedia.fel.cvut.cz/single/?objectId=84>

- [16] MIAO, Jianli a Fujun ZHANG, 2018. Recent Progress on Photomultiplication Type Organic Photodetectors. *Laser & Photonics Reviews* [online]. [cit. 2021-04-03]. ISSN 1863-8880. Dostupné z: doi:10.1002/lpor.201800204
- [17] SZE, S. M. a Ming-Kwei LEE, c2013. *Semiconductor devices: physics and technology: international student version*. 3rd ed. Singapore: John Wiley. ISBN 978-0-470-87367-0.
- [18] NAVROTSKY, Alexandra a Donald J. WEIDNER, ed., 1989. *Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science* [online]. Washington, D. C: American Geophysical Union [cit. 2021-04-03]. Geophysical Monograph Series. ISBN 9781118664186. Dostupné z: doi:10.1029/GM045
- [19] KLIKORKA, Jiří, Bohumil HÁJEK a Jiří VOTINSKÝ, 1985. *Obecná a anorganická chemie*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury.
- [20] WIEDEMANN, Dennis, Eva Maria HEPPKE a Alexandra FRANZ, 2019. And Yet It Moves: A High-Temperature Neutron Diffraction Study of Ion Diffusion in the Inverse Perovskites BaLi X₃ (X = F, H, D). *European Journal of Inorganic Chemistry* [online]. 2019(48), 5085-5088 [cit. 2021-04-03]. ISSN 14341948. Dostupné z: doi:10.1002/ejic.201901232
- [21] KRONMÜLLER, Helmut a Stuart PARKIN, ed., 2007. *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials: Crystallography and Chemistry of Perovskites* [online]. Chichester, UK: John Wiley & Sons [cit. 2021-04-03]. ISBN 0470022175. Dostupné z: doi:10.1002/9780470022184
- [22] BERTOLOTTI, Federica, Loredana PROTESESCU, Maksym V. KOVALENKO, et al., 2017. Coherent Nanotwins and Dynamic Disorder in Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *ACS Nano* [online]. 11(4), 3819-3831 [cit. 2021-04-03]. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.7b00017
- [23] NIU, Guangda, Xudong GUO a Liduo WANG, 2015. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 3(17), 8970-8980 [cit. 2021-04-03]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/C4TA04994B
- [24] BURGER, S., M. G. EHRENREICH a G. KIESLICH, 2018. Tolerance factors of hybrid organic–inorganic perovskites: recent improvements and current state of research. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 6(44), 21785-21793 [cit. 2021-04-03]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/C8TA05794J
- [25] BARTEL, Christopher J., Christopher SUTTON, Bryan R. GOLDSMITH, Runhai OUYANG, Charles B. MUSGRAVE, Luca M. GHIRINGHELLI a Matthias SCHEFFLER, 2019. New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides. *Science Advances* [online]. 5(2) [cit. 2021-04-03]. ISSN 2375-2548. Dostupné z: doi:10.1126/sciadv.aav0693
- [26] MITZI, D. B., K. CHONDROUDIS a C. R. KAGAN, 2001. Organic-inorganic electronics. *IBM Journal of Research and Development* [online]. 45(1), 29-45 [cit. 2021-04-04]. ISSN 0018-8646. Dostupné z: doi:10.1147/rd.451.0029
- [27] GONZÁLEZ-CARRERO, Soranyel, Raquel E. GALIAN a Julia PÉREZ-PRIETO, 2015. Organometal Halide Perovskites: Bulk Low-Dimension Materials and Nanoparticles. *Particle & Particle Systems Characterization* [online]. 32(7), 709-720 [cit. 2021-04-07]. ISSN 09340866. Dostupné z: doi:10.1002/ppsc.201400214
- [28] LIU, Yucheng, Zhou YANG, Dong CUI, et al., 2015. Two-Inch-Sized Perovskite CH₃NH₃PbX₃ (X = Cl, Br, I) Crystals: Growth and Characterization. *Advanced Materials* [online]. 27(35), 5176-5183 [cit. 2021-04-07]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201502597
- [29] PARK, Nam-Gyu, 2015. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Materials Today* [online]. 18(2), 65-72 [cit. 2021-04-07]. ISSN 13697021. Dostupné z: doi:10.1016/j.mattod.2014.07.007
- [30] QIAN, Jingyu, Qing GUO, Leijing LIU, Bin XU a Wenjing TIAN, 2017. A theoretical study of hybrid lead iodide perovskite homologous semiconductors with 0D, 1D, 2D and 3D structures.

- Journal of Materials Chemistry A [online]. 5(32), 16786-16795 [cit. 2021-04-07]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/C7TA04008C
- [31] PROTESESCU, Loredana, Sergii YAKUNIN, Maryna I. BODNARCHUK, et al., 2015. Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX_3 , $\text{X} = \text{Cl, Br, and I}$): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. *Nano Letters* [online]. 15(6), 3692-3696 [cit. 2021-04-07]. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/nl5048779
 - [32] ZHANG, Yurou, Miaoqiang LYU, Tengfei QIU, et al., 2020. Halide Perovskite Single Crystals: Optoelectronic Applications and Strategical Approaches. *Energies* [online]. 13(16) [cit. 2021-04-07]. ISSN 1996-1073. Dostupné z: doi:10.3390/en13164250
 - [33] FANG, Yanjun, Qingfeng DONG, Yuchuan SHAO, Yongbo YUAN a Jinsong HUANG, 2015. Highly narrowband perovskite single-crystal photodetectors enabled by surface-charge recombination. *Nature Photonics* [online]. 9(10), 679-686 [cit. 2021-04-07]. ISSN 1749-4885. Dostupné z: doi:10.1038/nphoton.2015.156
 - [34] LIAN, Zhipeng, Qingfeng YAN, Qianrui LV, et al., 2015. High-Performance Planar-Type Photodetector on (100) Facet of MAPbI_3 Single Crystal. *Scientific Reports* [online]. 5(1) [cit. 2021-04-07]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/srep16563
 - [35] CHENG, Zhen, Kewei LIU, Jialin YANG, et al., 2019. High-Performance Planar-Type Ultraviolet Photodetector Based on High-Quality $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ Perovskite Single Crystals. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 11(37), 34144-34150 [cit. 2021-04-12]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.9b09035
 - [36] MACULAN, Giacomo, Arif D. SHEIKH, Ahmed L. ABDELHADY, et al., 2015. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ Single Crystals: Inverse Temperature Crystallization and Visible-Blind UV-Photodetector. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. 6(19), 3781-3786 [cit. 2021-04-12]. ISSN 1948-7185. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpclett.5b01666
 - [37] CHENG, Xiaohua, Lin JING, Ying ZHAO, Songjie DU, Jianxu DING a Tianliang ZHOU, 2018. Crystal orientation-dependent optoelectronic properties of MAPbCl_3 single crystals. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. 6(6), 1579-1586 [cit. 2021-04-12]. ISSN 2050-7526. Dostupné z: doi:10.1039/C7TC05156E
 - [38] ADINOLFI, Valerio, Olivier OUELLETTE, Makhsud I. SAIDAMINOV, Grant WALTERS, Ahmed L. ABDELHADY, Osman M. BAKR a Edward H. SARGENT, 2016. Fast and Sensitive Solution-Processed Visible-Blind Perovskite UV Photodetectors. *Advanced Materials* [online]. 28(33), 7264-7268 [cit. 2021-04-12]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201601196
 - [39] LIU, Yucheng, Yunxia ZHANG, Zhou YANG, et al., 2019. Low-temperature-gradient crystallization for multi-inch high-quality perovskite single crystals for record performance photodetectors. *Materials Today* [online]. 22, 67-75 [cit. 2021-04-12]. ISSN 13697021. Dostupné z: doi:10.1016/j.mattod.2018.04.002
 - [40] LIU, Yucheng, Yunxia ZHANG, Kui ZHAO, et al., 2018. A 1300 mm² Ultrahigh-Performance Digital Imaging Assembly using High-Quality Perovskite Single Crystals. *Advanced Materials* [online]. 30(29) [cit. 2021-04-12]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201707314
 - [41] SHAIKH, Parvez A., Dong SHI, Jose Ramon Duran RETAMAL, et al., 2016. Schottky junctions on perovskite single crystals: light-modulated dielectric constant and self-biased photodetection. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. 4(35), 8304-8312 [cit. 2021-04-12]. ISSN 2050-7526. Dostupné z: doi:10.1039/C6TC02828D
 - [42] WEI, Haotong, Yanjun FANG, Padhraic MULLIGAN, et al., 2016. Sensitive X-ray detectors made of methylammonium lead tribromide perovskite single crystals. *Nature Photonics* [online]. 10(5), 333-339 [cit. 2021-04-12]. ISSN 1749-4885. Dostupné z: doi:10.1038/nphoton.2016.41
 - [43] SAIDAMINOV, Makhsud I., Ahmed L. ABDELHADY, Giacomo MACULAN a Osman M. BAKR, 2015. Retrograde solubility of formamidinium and methylammonium lead halide

- perovskites enabling rapid single crystal growth. *Chemical Communications* [online]. 51(100), 17658-17661 [cit. 2021-4-28]. ISSN 1359-7345. Dostupné z: doi:10.1039/C5CC06916E
- [44] KE, Lili, Shiqiang LUO, Xiaoxue REN a Yongbo YUAN, 2021. Factors influencing the nucleation and crystal growth of solution-processed organic lead halide perovskites: a review. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 54(16) [cit. 2021-4-28]. ISSN 0022-3727. Dostupné z: doi:10.1088/1361-6463/abd728
- [45] LI, Hangqian, Shibin LI, Yafei WANG, Hojjatollah SARVARI, Peng ZHANG, Meijuan WANG a Zhi CHEN, 2016. A modified sequential deposition method for fabrication of perovskite solar cells. *Solar Energy* [online]. 126, 243-251 [cit. 2021-4-28]. ISSN 0038092X. Dostupné z: doi:10.1016/j.solener.2015.12.045
- [46] Methylammonium chloride. Merck (Sigma-Aldrich) [online]. 2021 [cit. 2021-4-28]. Dostupné: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/mm/806020?lang=en&ion=CZ>
- [47] Methylammonium bromide Merck (Sigma-Aldrich) [online]. 2021 [cit. 2021-4-28]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/methylammoniumbromide11197687637511?lang=en®ion=CZ>
- [48] Methylammonium iodide. Merck (Sigma-Aldrich) [online]. 2021 [cit. 2021-4-28]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/793493?lang=en®ion=CZ>
- [49] VOHLÍDAL, Jiří a Karel ŠTULÍK, 1999. *Chemické a analytické tabulky*. Praha: Grada. ISBN 80-7169-855-5.
- [50] N,N-Dimethylformamide. U.S. National Library of Medicine: National Center for Biotechnology Information [online]. Bethesda MD: PubChem® [cit. 2021-4-28]. Dostupné z: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/n_ndimethylformamide#section=Top
- [51] Replace DMF with DMSO. Gaylord Chemical [online]. Slidell, LA USA: Gaylord Chemical, 2021 [cit. 2021-4-28]. Dostupné z: [https://www.gaylordchemical.com/innovation-center-2/using-superior-solvents/replace-dmf-with-dmso/](https://www.gaylordchemical.com/innovation-center-2/using-superior-solvents/replace-dmf-with-dms/)
- [52] MEYER, Rafael, Josef JENEWEIN a Soenke BOETTGER, 2014. Management of Gamma-Butyrolactone Dependence with Assisted Self-Administration of GBL. *Case Reports in Neurological Medicine* [online]. 2014, 1-3 [cit. 2021-4-28]. ISSN 2090-6668. Dostupné z: doi:10.1155/2014/485178
- [53] N,N-Dimethylformamide, 2021. In: SigmaAldrich [online]. Darmstadt: Merck [cit. 2021-5-3]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/227056?lang=en&ion=CZ>
- [54] Dimethyl sulfoxide, 2021. In: SigmaAldrich [online]. Darmstadt: Merck [cit. 2021-5-3]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigald/472301?lang=en&ion=CZ>
- [55] γ -Butyrolactone, 2021. In: SigmaAldrich [online]. Darmstadt: Merck [cit. 2021-5-3]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/b103608?lang=en&ion=CZ>
- [56] Vakuové depoziční aparatury. In: Katedra makromolekulární fyziky [online]. Praha [cit. 2021-4-28]. Dostupné z: <http://kmf.troja.mff.cuni.cz/okno/vyzkum.php?idv=39>
- [57] 100 microns Interdigitated Gold Electrodes, 2020. In: DHgate [online]. China: DHgate.com [cit. 2021-4-28]. Dostupné z: <https://www.dhgate.com/product/100um-interdigitated-gold-electrodes-interdigital/453588382.html>
- [58] VALVODA, Václav. *Základy strukturní analýzy*. Editor Pavel LUKÁČ. Praha: Karolinum, 1992. ISBN 80-7066-648-x
- [59] CHOJNACKI, Józef. *Základy chemické a fyzikální krystalografie*. Vyd. 1. Praha: Academia, 1979. 509 s.
- [60] PELIKÁN, Peter, Lubomír LAPČÍK, Oldřich ZMEŠKAL a František KRČMA, 2000. *Fyzikální chemie: struktura hmoty*. Brno: VUTIUM. ISBN 80-214-1583-5.

- [61] Voltampérová charakteristika rezistoru, 2018. In: *Sbírka fyzikálních pokusů* [online]. Praha [cit. 2021-5-5]. Dostupné z: <http://fyzikalnipokusy.cz/2085/voltamperova-charakteristika-rezistoru>
- [62] VAN DER BIJL, H.J., 1919. Theory and Operating Characteristics of the Thermionic Amplifier. *Proceedings of the IRE* [online]. 7(2), 97-128 [cit. 2021-5-5]. ISSN 0096-8390. Dostupné z: doi:10.1109/JRPROC.1919.217425
- [63] BELAS, E. a P. MORAVEC. *Polovodičové detektory záření* [online]. In: . 1.1.2011 [cit. 2021-5-5]. Dostupné z: <http://fu.mff.cuni.cz/semicond/files/courses/Belasdetekce.pdf>
- [64] Varian Cary 100, c2015-2021. In: *LabX* [online]. LabX.com [cit. 2021-5-5]. Dostupné z: <https://www.labx.com/product/varian-cary-100>
- [65] Zahner CIMPS, 2021. In: *ZAHNER* [online]. ZAHNER-elektrik [cit. 2021-5-5]. Dostupné z: <http://zahner.de/products/photoelectrochemistry/cimps.html>

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Zkratky

(Mg,Fe)SiO ₃	bridgmanit
Al	hliník (aluminium)
Au	zlato (aurum)
AVC	krystalizace iniciována přidavkem antisolventu (antisolventu vapor assisted crystallization)
BaTiO ₃	titaničitan barnatý
Br	brom (bromum)
BSSG	(bottom-seeded solution growth)
CaTiO ₃	oxid titaničito-vápenatý
Cl	chlor (chlorum)
DMF	dimethylformamid
DMSO	γ-butyrolakton
EMZ	elektromagnetické záření
ETL	elektron transportní vrstva (electron transport layer)
FD	fotodioda
FTO	fluorem dopovaný oxid cínu (fluorine doped tin oxide)
FVD	fotovodivostní detektor
FWHM	pološířka (full width at half maximum)
GaAs	arsenid gallitý (gallium arsenide)
GaN	nitrid gallitý
GBL	dimethylsulfoxid
GHB	γ-hydroxybutyrát
HC(NH ₂) ₂ ²⁺ , FA ⁺	formamidinium
HOMO	nejvyšší obsazený molekulový orbital (highest occupied molecular orbital)
HP	hybridní perovskity
HTL	vrstva pro přenos děr (hole transport layer)
CH ₃ NH ₃ ⁺ , MA ⁺	methyllummonium
I	jod (iodum)
IARC	Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (International Agency for Research on Cancer)
InGaAs	indium galium arsenid (indium gallium arsenide)
IPD	anorganické fotodetektory (inorganic photodetectors)
ITC	inverzní teplotní krystalizace (inverse temperature crystallization)
ITO	směsný oxid india a cínu (indium tin oxide)
LED	elektroluminiscenční dioda (light-emitting diode)
LTGC	(low-temperature-gradient crystallization)
LUMO	nejnižší neobsazený molekulový orbital (lowest unoccupied molecular orbital)
MAPbBr ₃	methyllummonium tribromid olova
MAPbCl ₃	methyllummonium trichlorid olova
NIR	blízké infračervené záření (near-infrared radiation)

O	kyslík (oxygenium)
OPD	organické fotodetektory (organic photodetectors)
OSC	organické polovodiče (organic semiconductors)
P3HT	poly(3-hexylthiofen-2,5-diyl)
Pb	olovo (plumbum)
Pb(Zr,Ti)O ₃	titaničitan olovnatý (zirkoničitý)
PC ₆₁ BM	[6,6]-fenyl-c61-methylester kyseliny máselné
PEDOT:PSS	poly(3,4-ethyldioxythiofen)polystyren sulfonát
PIN	přechod obsahující intrinzickou oblast mezi polovodičem typu P a N
PL	potoluminiscence (photoluminescence)
PN	rozhraní polovodiče typu P a polovodiče typu N
RTG	rentgenové záření
Si	křemík (silicium)
Sn	cín (stannum)
SPD	polovodičové detektory (semiconductor photodetectors)
STL	krystalizace ochlazením roztoku (solution temperature-lowering crystallization)
UV	ultrafialové záření (ultraviolet radiation)
VA	voltampérová charakteristika
VIS	viditelné spektrum (visible spectrum)
XRD	rentgenová prášková difrakce (x-ray diffraction)

Symboly

μ (–)	oktahedrálční faktor
A (–)	absorbance
A (cm ²)	aktivní plocha fotodetektoru
a (m ^{–1})	lineární absorpční koeficient
\mathbf{B}	vektor magnetické indukce
b (m ^{–1})	absorpční koeficient
c (m·s ^{–1})	rychlost světla ve vakuu
d (m)	tloušťka detektoru
D^* (Jones)	měrná detektivita
d_{hkl} (m)	mezirovinná vzdálenost
\mathbf{E}	vektor intenzity elektrického pole
e^-	elektron
e (–)	Eulerovo číslo (2,718288)
e (C)	elementární náboj elektronu ($e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C)
E (W·m ^{–2})	intenzita ozáření
e^+	pozitron
E_g (J nebo eV)	šířka zákazného pásu
E_{ph} (J)	energie fotonu
EQE (%)	vnější kvantová účinnost
h (J·s)	Planckova konstanta, ($h = 6,62607015 \cdot 10^{-34}$ J·s)

I (A)	elektrický proud
I ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$)	intenzita světelného záření
i_n (A)	šumový proud
j_d ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	proudová hustota temnostního proudu
n (–)	řád difrakce
n_A (–)	oxidační číslo kationtu A
r (–)	Fresnelův koeficient
R ($\text{A}\cdot\text{W}^{-1}$)	proudová citlivost
r (m)	poloměr iontu
R (Ω)	odpor
t (–)	Goldschmitův toleranční faktor
T (–)	transmitance
t (s)	čas
U (V)	elektrické napětí
Δf (Hz)	šířka pásmu fotodetektoru
ζ (–)	koeficient vyjadřující povrchovou rekombinaci
λ (m)	vlnová délka
ν (s^{-1})	frekvence vlnění
τ (–)	„nový“ toleranční faktor
τ_f (s)	čas potřebný k poklesu signálu z 90 % na 10 % intenzity
τ_r (s)	čas potřebný k nárůstu signálu z 10 % na 90 % intenzity (doba náběhu)
Φ_{e-h} (s^{-1})	tok generovaných e-h párů
Φ_f (s^{-1})	tok dopadajících fotonů
ν_e ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	driftová rychlost elektronu
ν_h ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	driftová rychlost díry